Neue Acetylenderivate des Schwefelhexafluorids

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereiches Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Wessel
aus Drentwede
1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549620_0018

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

Neue Acetylenderivate des Schwefelhexafluorids

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Wessel

aus Drentwede

1985

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Seppelt

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Mulzer

Tag der Promotion: 18. Dezember 1985

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Seppelt am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank

gilt Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine großzügige Unterstützung, die zum Gelingen meiner Arbeit führte, und nicht zuletzt danke ich ihm für seine stete Gesprächsbereitschaft und sein förderndes Interesse.

Weiterhin danke ich

Herrn Dr. G. Holzmann und Frau U. Ostwald für die Aufnahme der Massenspektren,
Herrn Dr. W. Hunnius und Frau Oguntke für die Aufnahme der UV- und IR-Spektren sowie Frau U. Maier für die Aufnahme der Raman-Spektren,
Herrn Prof. Dr. H. Hartl, Herrn Prof. Dr. J. Fuchs und Frau I. Brüdgam für die Kristallstrukturuntersuchung,
dem Fonds der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung eines Promotions-Stipendiums.

Ebenso danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für anregende Diskussionen und kollegiale Zusammenarbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	THEORETISCHER TEIL	3
2.1.	Cyclisierungsreaktionen von $F_5SC\equiv CH$ und $F_5SC\equiv CSF_5$	3
2.1.1.	Synthese von 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol	3
2.1.2.	Thermisches und photochemisches Verhalten von $F_5SC\equiv CSF_5$	7
2.1.3.	Cyclisierungsversuche mittels Metallkatalyse	8
2.1.3.1.	Versuche mit Metallhalogeniden	10
2.1.3.2.	Reaktionen mit Komplexen der 6. Nebengruppe	11
2.1.3.3.	Reaktionen mit Cobaltkomplexen	13
2.1.3.3.1.	Hexacarbonyl[μ,η-(pentafluorthio)ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$	14
2.1.3.3.2.	$Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$	16
2.1.3.3.3.	μ-[1-3,6-η:1,4-6-η-1,3,6-Tris(pentafluorthio)hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl]-bis(dicarbonylcobalt), $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$	17
2.1.3.3.4.	Synthese von 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol	23
2.1.3.3.5.	Hexacarbonyl[μ,η-bis(pentafluorthio)ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$	27
2.1.3.3.6.	Hexacarbonyl[μ,η-(1-pentafluorthio-2-trimethylsilyl)-ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$	28
2.1.3.3.7.	Abschätzung der Bindungsverhältnisse in (μ-Alkin)-hexacarbonyldicobalt-Komplexen, $Co_2(CO)_6RC_2R'$	29
2.1.3.3.8.	Verhalten von Dodekacarbonyltetracobalt, $Co_4(CO)_{12}$	33
2.1.3.4.	Reaktionen mit Eisencarbonylen	35

2.2. Metallierungsreaktionen von $HC\equiv CSF_5$ 37

2.2.1. 2-Pentafluorthioethin-1-yllithium, $F_5SC\equiv CLi$ 37

2.2.2. 2-Pentafluorthioethin-1-ylmagnesiumhalogenid, $F_5SC\equiv CMgX$ 39

2.2.3. Weitere Metallierungsprodukte von $HC\equiv CSF_5$ 41

2.2.3.1. Synthese von 2-Pentafluorthioethin-1-yl(trimethyl)-silan, $F_5SC\equiv CSi(CH_3)_3$ 41

2.2.3.2. Synthese von 2-Pentafluorthioethin-1-yl(trimethyl)-stannan, $SF_5C\equiv CSn(CH_3)_3$ 42

2.2.3.3. Mercurierungsprodukte von $HC\equiv CSF_5$ 43

2.3. Halogen(pentafluorthio)acetylene 44

2.3.1. Synthese durch Substitutionsreaktionen 48

2.3.1.1. 2-Iod-1-pentafluorthioethin, $IC\equiv CSF_5$ 48

2.3.1.2. 2-Brom-1-pentafluorthioethin, $BrC\equiv CSF_5$ 50

2.3.1.3. 2-Chlor-1-pentafluorthioethin, $ClC\equiv CSF_5$ 51

2.3.1.4. Versuche zur Darstellung von $FC\equiv CSF_5$ 55

2.3.1.4.1. Versuche zur Darstellung von $FC\equiv CSF_5$ aus $IC\equiv CSF_5$ 55

2.3.1.4.2. Versuche zur Darstellung von $FC\equiv CSF_5$ aus $SF_5C\equiv CMgI$ 58

2.3.1.4.3. Versuche zur Darstellung von $FC\equiv CSF_5$ aus $SF_5C\equiv CLi$ 59

2.3.1.4.4. Versuche zur Darstellung von $FC\equiv CSF_5$ aus SF_5-substituierten Alkinen mit fluoraffinen Abgangsgruppen 63

2.3.2. Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ durch Eliminierungsreaktionen 64

2.3.2.1. Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ aus 2-Chlor-2-fluor-1-(pentafluorthio)ethen, $SF_5CH=CClF$ 66

2.3.2.2. Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ aus 1,2-Difluor-1-(pentafluorthio)ethen, $SF_5CF=CHF$ 69

2.3.2.3. Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ aus 1,2-Dihalogen-2-fluor-1-(pentafluorthio)ethenen, $SF_5CX=CFY$ 71

3.	EXPERIMENTELLER TEIL	78
3.1.	Allgemeine Angaben	78
3.1.1.	Verwendete Geräte	78
3.1.2.	Gebräuchliche Abkürzungen	80
3.2.	Ausgangsverbindungen	80
3.3.	$HC{\equiv}CSF_5$ und $F_5SC{\equiv}CSF_5$	82
3.4.	Beschreibung der Cyclisierungsversuche	84
3.4.1.	Thermisches Verhalten von $HC{\equiv}CSF_5$	84
3.4.2.	Photochemisches Verhalten von $HC{\equiv}CSF_5$; 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol	84
3.4.3.	Thermisches Verhalten von $F_5SC{\equiv}CSF_5$	85
3.4.4.	Photochemisches Verhalten von $F_5SC{\equiv}CSF_5$	86
3.4.5.	Reaktionen mit Metallhalogeniden	87
3.4.5.1.	Reaktion von $F_5SC{\equiv}CSF_5$ mit $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	87
3.4.5.2.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $NbCl_5$	88
3.4.6.	Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Komplexen der 6. Nebengruppe	88
3.4.6.1.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Cr(\eta^4\text{-}C_7H_8)(CO)_4$	88
3.4.6.2.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(CO)_6$	88
3.4.6.3.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$	89
3.4.6.4.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$	89
3.4.7.	Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Cobaltkomplexen	90
3.4.7.1.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$	90
3.4.7.2.	Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co_2(CO)_8$	90
3.4.7.2.1.	$Co_2(CO)_6HC_2SF_5$	91
3.4.7.2.2.	$Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$	92
3.4.7.2.3.	$Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$	93
3.4.7.2.4.	$Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$	94
3.4.7.2.5.	$Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$	95

3.4.7.3. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co_4(CO)_{12}$ 96

3.4.7.4. 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol 97

3.4.7.5. Reaktionen mit Eisencarbonylen 98

3.4.7.5.1. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ und $SF_5C{\equiv}CSF_5$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ 98

3.4.7.5.2. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Fe(CO)_5$ 99

3.4.7.5.3. Reaktionen von $SF_5C{\equiv}CSF_5$ und $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Fe_2(CO)_9$ 99

3.5. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Metallierungsreagenzien 100

3.5.1. $F_5SC{\equiv}CLi$ 100

3.5.2. $F_5SC{\equiv}CMgX$ 101

3.5.3. $F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ 102

3.5.4. $F_5SC{\equiv}CSn(CH_3)_3$ 103

3.5.5. $Hg(C{\equiv}CSF_5)_2$ 104

3.5.6. $C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$ 105

3.6. Halogen(pentafluorthio)acetylene 106

3.6.1. $IC{\equiv}CSF_5$ 106

3.6.2. $BrC{\equiv}CSF_5$ 107

3.6.3. $ClC{\equiv}CSF_5$ 108

3.7. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ durch Substitutionsreaktionen 110

3.7.1. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $IC{\equiv}CSF_5$ 110

3.7.2. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus F_5SC_2Li 111

3.7.3. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$ 112

3.7.4. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5C{\equiv}CSi(CH_3)_3$ 112

3.7.5. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5C{\equiv}CSn(CH_3)_3$ 113

3.8. Darstellung von Ethyl- und Vinylschwefelpentafluoriden 114

3.8.1. $SF_5CH=CClF$ 114

3.8.2. $SF_5CF=CHF$ 116

3.8.3. $SF_5CClFCCl_2F$ 118

3.8.4. $SF_5CBr=CF_2$ 119

3.8.5. $SF_5CBr=CBrF$ 121

3.9. Beschreibung der Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ durch Eliminierungsreaktionen 122

3.9.1. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CH=CClF$ 122

3.9.2. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CF=CHF$ 124

3.9.3. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CBr=CF_2$ 125

3.9.4. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CBr=CBrF$ 126

4. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE 127

5. LITERATURVERZEICHNIS 128

1. EINLEITUNG

Die thermische Trimerisierung von Acetylen zu Benzol ist seit 1866 durch die Untersuchungen von M. BERTHELOT bekannt[1-3]. Seither wurden Oligomerisierungen von Acetylenen, insbesondere die Darstellung von Benzol- und Cyclooctatetraenderivaten intensiv untersucht[4-9].

In diesem Zusammenhang ist der Einfluß der sperrigen SF_5-Gruppe, die zudem noch über eine beträchtliche Gruppenelektronegativität verfügt, von Interesse: Es stellt sich die Frage, inwieweit kleine Ringsysteme aus SF_5-substituiertem Acetylen synthetisierbar sind; ob also Benzolderivate mit mehreren SF_5-Gruppen gebildet werden können oder ob die Reaktion bei den postulierten Dimerisationsintermediären, den Cyclobutadienen, stehen bleibt[5,10].

Daneben ergibt sich zwangsläufig die Frage nach der Überführbarkeit von Pentafluorthiobenzolen in Valenzisomere des Benzols, wie diese von vergleichbarem, CF_3-substituiertem Benzol beschrieben wird[11-14]. Auch dem theoretisch interessanten Tetrahedranproblem[15] könnte möglicherweise ein weiterer Baustein hinzugefügt werden, gelänge es, Pentafluorthiocyclobutadiene zu isolieren[16,17].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich weiterhin mit der Synthese von halogensubstituierten Pentafluorthioacetylenen, von welchen vor allem das Fluorderivat, $F_5S-C\equiv C-F$, von Interesse ist: Dieses Molekül ist ein Analogon zu dem von H. G. VIEHE et al. synthetisierten $(H_3C)_3C-C\equiv C-F$[18], welches als energiereiches Acetylen spontan oligomerisiert[4,5,19]. Das Verhalten von

F_5S-C≡C-F sollte - unter Berücksichtigung der von H. G. VIEHE et al. angegebenen Bedingungen bei der Oligomerisation von $(H_3C)_3CC{\equiv}CF$ - eindrucksvoll den Einfluß der SF_5-Gruppe belegen.

Andererseits stellt F_5S-C≡C-F ein Konstitutionsisomeres des von B. PÖTTER und K. SEPPELT dargestellten $F_3S{\equiv}C$-CF_3 dar[20,21]. Die Synthese von F_5S-C≡C-F sollte somit einen Schlüssel zum Verständnis der C≡S-Dreifachbindung[22] liefern; also sowohl Fragen nach deren energetischer Lage als auch nach der Fluoridumlagerung in der Reihe

$$F_3S{\equiv}C\text{-}CF_3 \longleftrightarrow F_4S{=}C{=}CF_2 \longleftrightarrow F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}F$$

beantworten.

Daneben wäre F_5S-C≡C-F ein potentielles Synthon für $F_4S{=}C{=}CF_2$, womit sich ein weiterer Zugang zur Chemie der von K. SEPPELT et al. entdeckten Stoffklasse von Verbindungen mit nichtylidischer C=S-Doppelbindung öffnete[23-28].

2. THEORETISCHER TEIL

2.1. Cyclisierungsreaktionen von F_5S-C≡CH und F_5S-C≡C-SF_5

2.1.1. Synthese von 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol

Thermische Oligomerisierungen von Acetylenen sind ohne die Verwendung von Katalysatoren nur bei sehr hohen Temperaturen möglich[29], sofern keine elektronenreichen Acetylene vorliegen - wie z.B. sterisch anspruchsvolle Alkine oder Arine. Letztere neigen sogar zur spontanen Cyclisierung[5].
Dagegen läßt die photochemische Reaktionsführung eine Vielzahl definierter Verbindungen entstehen[30]; insbesondere können Cyclotrimerisationsprodukte isoliert werden[5,31].

SF_5-substituierte Acetylene sind aufgrund der ungewöhnlichen Eigenschaften des SF_5-Liganden reaktionsträge. Dieser besitzt eine hohe Gruppenelektronegativität, wie aus der Korrelation der chemischen Verschiebungen von δ_{CH_3} in CH_3X[32] bzw. von $\Delta = \delta_{CH_3} - \delta_{CH_2}$ in CH_3CH_2X[33] gegen die Elektronegativitäten von X hervorgeht. Sowohl mit CH_3SF_5[34] als auch mit $CH_3CH_2SF_5$[35] ergibt sich für die SF_5-Gruppe ein Wert von 3,2.
Zugleich verfügt die SF_5-Gruppe über eine erhebliche Größe: wie in Kap. 2.1.3.3.3. näher ausgeführt wird, beträgt der FSF-Abstand in der Äquatorialebene 3,150 Å.

Diese desaktivierenden Eigenschaften lassen erwarten, daß thermische Cyclisierungen von F_5S-C≡CH nicht stattfinden werden. Tatsächlich zersetzt sich F_5S-C≡CH beim Erhitzen in einer Glasampulle bereits bei 120 °C langsam zu SOF_2 und gelbbraunen Polymerisationsprodukten,

ohne Hinweise auf ein Benzolderivat erkennen zu lassen. Beim Erhitzen von F_5S-C≡CH in einem Edelstahlautoklaven auf 200 °C besteht der nicht gasförmige Rückstand lediglich aus Kohle.

Wird F_5S-C≡CH mit einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt, entsteht neben einem braunen, aus Polymerisationsprodukten bestehenden Öl ein gelber, kristalliner Festkörper in geringer Ausbeute. Die Ausbeute erhöht sich, wenn ein Gemisch aus gleichen Teilen F_5S-C≡CH und $SClF_5$ mit UV-Licht von 254 nm bestrahlt wird. Verwendet man statt der nahezu monochromatischen UV-Strahlung eine Breitband-UV-Quelle, vergrößern sich die Anteile an Polymerisationsprodukten drastisch.

Die gelben Kristalle können durch Sublimation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr quantitativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie:
Die Kristalle werden in CH_2Cl_2 gelöst und über Kieselgel chromatographiert. Eine abschließende Sublimation unter dengleichen Bedingungen liefert weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 126...7 °C. Aus dem Massenspektrum ist zu erkennen, daß die Molmasse 456 $g.mol^{-1}$ beträgt. Zusammen mit der Elementaranalyse weist diese auf die Summenformel $C_6H_3F_{15}S_3$ hin. Das ^{19}F-NMR-Spektrum (Abb. 1) beweist, daß die drei SF_5-Gruppen äquivalent sind; es erscheint nur ein für die SF_5-Gruppe typisches AB_4-Spektrum[36-38]:

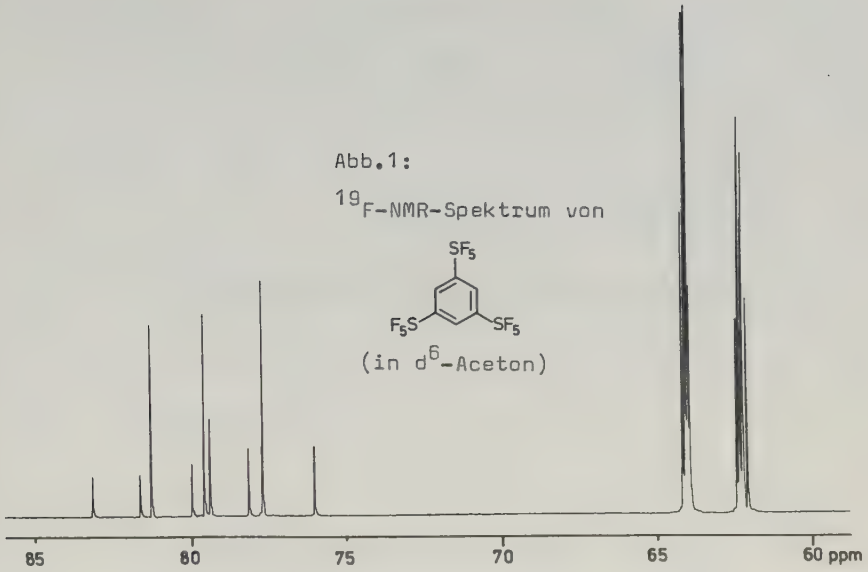
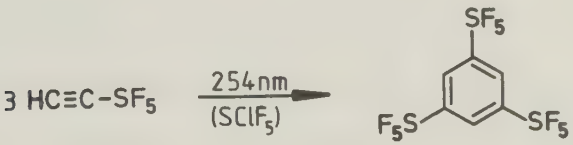


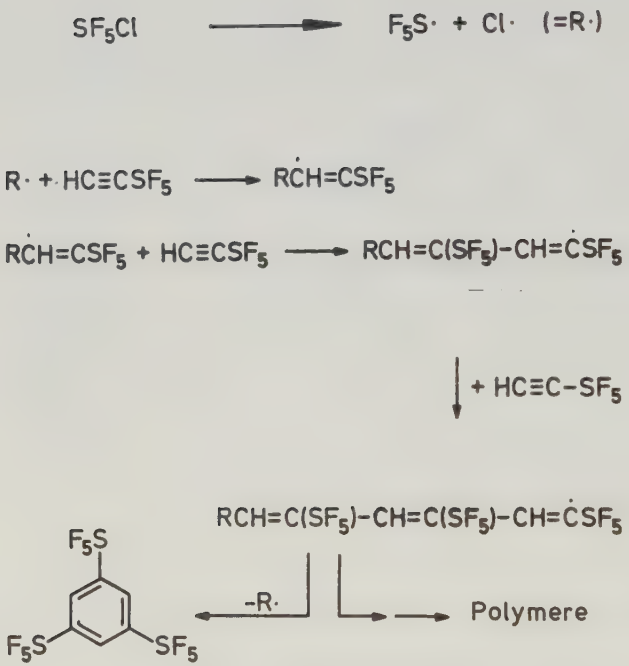
Abb.1:
^{19}F-NMR-Spektrum von

(in d^6-Aceton)

Diese Befunde lassen sich nur mit dem Vorliegen des symmetrischen 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzols deuten:



Über den Reaktionsmechanismus sind keine eindeutigen Angaben zu machen[30,39]. In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert[4,5,40,41], von denen am ehesten noch der radikalisch initiierte Polymerisationsprozeß zutrifft, der gleichzeitig die Bildung von Benzolderivat und Polymeren erklärt:



Das die Polymerisation einleitende Radikal R° könnte aus der photolytischen Spaltung von $SClF_5$ stammen; womit sich die höhere Ausbeute in Gegenwart von $SClF_5$ erklärte.

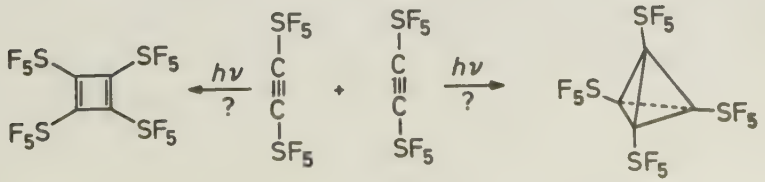
Der hauptsächlich von H. G. VIEHE benutzte Mechanismus zur Deutung der Acetylentrimerisierung geht von einem orbitalkontrollierten Prozeß aus, der über die hypothetischen Acetylendimeren - Cyclobutadien und Tetrahedran - zu 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-trisubstituierten Benzolen führt[4]. Da ein orbitalkontrollierter Reaktionsverlauf zumindest ein Gemisch aus 1,2,4- und 1,3,5- Tris-(pentafluorthio)benzol ergeben sollte, ist dieser auszuschließen.

2.1.2. Thermisches und photochemisches Verhalten von F_5S-C≡C-SF_5

Das zweifach SF_5-substituierte Acetylen, F_5S-C≡C-SF_5, müßte aufgrund der Erfahrungen mit dem F_5S-C≡CH noch reaktionsträger sein. Sein thermisches Verhalten zeigt dieses auch deutlich: Einfaches Erhitzen auf 140 °C hinterläßt keinerlei Reaktionsspuren. Erst oberhalb der kritischen Temperatur, die bei etwa 280 °C liegt, tritt Zersetzung ein. Eine mehrere Stunden in einer Glasampulle auf 350 °C erhitzte Probe enthielt neben F_5S-C≡C-SF_5 noch erhebliche Mengen an SF_6, SOF_2, SiF_4 und Kohlenstoff.

Andererseits bleibt F_5S-C≡C-SF_5 vollkommen inert, wenn es mit UV-Licht von Wellenlängen > 350 nm bestrahlt wird. Wird es in der Gasphase mit UV-Strahlung von 254 nm behandelt, zersetzt es sich jedoch teilweise zu S_2F_{10} - und infolge Reaktion mit der Glaswandung zu SiF_4 und SOF_2.

Da derartige Zersetzungsprodukte bei der Photolyse von F_5S-C≡CH nicht nachgewiesen wurden, bestand eine gewisse Berechtigung in der Annahme eines anderen Reaktionsmechanismus bei der cyclischen Di- oder Trimerisierung von F_5S-C≡C-SF_5. Möglicherweise könnten bei vorsichtiger Reaktionsführung die von H. G. VIEHE postulierten Zwischenprodukte[4] isoliert werden:

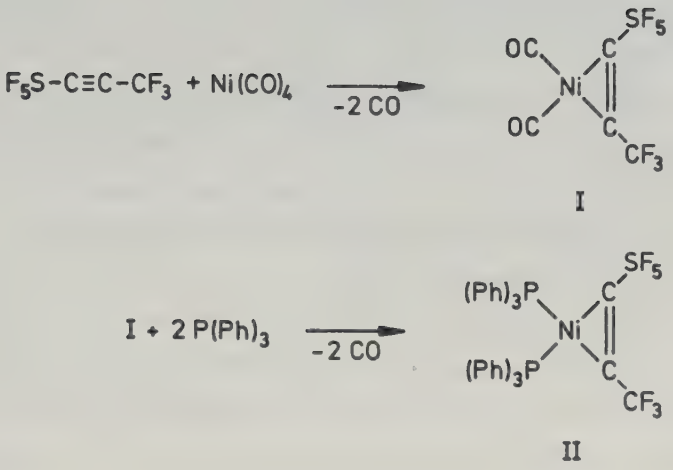


Ebenso wie tert.-Butyl-Gruppen Cyclobutadien und Tetrahedran stabilisieren, sollten diese Moleküle auch mit SF_5-Gruppen existent sein, da die SF_5-Gruppe eine der tert.-Butyl-Gruppe vergleichbare Größe besitzt und somit auch die als "Korsetteffekt" bekannte stabilisierende Wirkung ausübt[16,17].

Mit Argon verdünntes $F_5S-C\equiv C-SF_5$ wurde daraufhin als dünne Schicht an der Glaswandung einer Bestrahlungsapparatur abgeschieden und mit UV-Licht von 254 nm bestrahlt. Neben $F_5S-C\equiv C-SF_5$ konnten jedoch nur S_2F_{10}, SOF_2 und $F_5S-C\equiv CH$ nachgewiesen werden. Das gleiche Erbegnis wurde auch erhalten, wenn der gleiche Versuch ohne Argon durchgeführt wurde. Von den erhofften Dimerisierungsprodukten waren keine Spuren nachweisbar.

2.1.3. Cyclisierungsversuche mittels Metallkatalyse

Seit den mittlerweile als klassisch zu bezeichnenden Arbeiten von W. REPPE et al. über nickelkatalysierte Cyclooligomerisierungen[6,42], die zu Benzol- und Cyclooctatetraenderivaten führten, erschien eine Vielzahl von Berichten, die dieses Thema behandeln [8,9,43-63]. Mit SF_5-substituierten Acetylenen als Liganden sind bisher nur zwei Komplexe beschrieben worden[64]:



Während der Komplex II stabil ist, zersetzt sich I zu CO, SF_4, NiF_2, $F_3C-C\equiv C-C\equiv C-CF_3$ und weiteren, nicht identifizierten Produkten. Cyclisierungs- und Polymerisationsprodukte wurden jedoch nicht beobachtet.

Es ist bekannt, daß Acetylen-Oligomerisierungen kompliziert sind und sehr stark vom verwendeten Acetylen, vom Metallsystem und von den Reaktionsbedingungen abhängen[65]. Infolgedessen war es zunächst notwendig, einen für die Cyclisierung von $F_5S-C\equiv CH$ und $F_5S-C\equiv C-SF_5$ geeigneten Katalysator zu erarbeiten. - Das oben beschriebene Nickelsystem erscheint insofern ungeeignet, als es, wie die Autoren darlegen, zu einer destabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem Nickelatom und der SF_5-Gruppe führt. Hinzu kommt, daß $Ni(CO)_4$ offensichtlich nur zur Komplexierung eines $F_5S-C\equiv C-CF_3$-Moleküls fähig ist.

2.1.3.1. Versuche mit Metallhalogeniden

Angeregt durch die $PdCl_2$-katalysierte Cyclodimerisierung von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin[66], einem sterisch stark abgeschirmten cyclischen Alkin, lag es nahe, die Eignung von $PdCl_2$ als Katalysator bei der cyclischen Dimerisierung von F_5S-C≡C-SF_5 in Erfahrung zu bringen:
F_5S-C≡C-SF_5 wurde zusammen mit $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ in siedendem Benzol umgesetzt. Nach 16 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, ohne daß eine Veränderung des ^{19}F-NMR-Spektrums auftrat; eine Reaktion also nicht stattgefunden hatte. Auch in Tetrahydrofuran verlief dergleiche Versuch ergebnislos. Abschließend wurde versucht, F_5S-C≡C-SF_5 mit UV-Licht > 350 nm anzuregen und es so mit $PdCl_2$ reagieren zu lassen. Doch auch diese Reaktion, die gleichfalls in Benzol durchgeführt wurde, führte zu keinem Erfolg.

Dieses Verhalten verwundert um so mehr, als gerade $PdCl_2$ mit Alkinen zu Cyclobutadienen und Benzolderivaten reagiert, auch wenn das Alkin elektronenziehende Gruppen wie $-CF_3$ oder sperrige Substituenten wie tert.-Butyl-Gruppen trägt[66-72].

Ein weiteres Metallhalogenid verhält sich in Gegenwart von Acetylen ungewöhnlich: Niobpentachlorid ($NbCl_5$). Es reagiert mit Acetylen spontan unter Bildung von Benzol[73]. Die aufgrund der Exothermie der Reaktion anfallenden Polymerisate können unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels weitgehend vermieden werden. Terminale Alkine werden zu trisubstituierten Benzolen umgesetzt; wobei das Isomerenverhältnis - 1,3,5:1,2,4 - stark mit dem verwendeten Lösungsmittel variiert[74].

F_5S-C≡CH wurde mit $NbCl_5$ und Benzol in einer Glasampulle 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Eine Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Auch bei der direkten Einwirkung von F_5S-C≡CH auf $NbCl_5$ verlief der Versuch ergebnislos.

2.1.3.2. Reaktionen mit Komplexen der 6. Nebengruppe

Um zu ergründen, welches Katalysatorsystem zur Cyclooligomerisierung von F_5S-C≡CH geeignet ist, wurde versucht, Komplexe der 6. Nebengruppe auf ihre Verwendbarkeit hin zu testen:
Wirkt F_5S-C≡CH auf den Norbornadienkomplex des Chromhexacarbonyls, $Cr(\eta^4\text{-}C_7H_8)(CO)_4$, in n-Heptan bei 95 °C ein, ist keine Reaktion erkennbar.

Während in der Literatur die Angaben über Chromkomplexe mit Acetylenliganden eher spärlich sind, sind von dessen Homologen, dem Molybdän, zwar auch nur wenige, aber dafür in diesem Zusammenhang interessierende Veröffentlichungen erschienen[45,75-80]. Das Spektrum der molybdängebundenen Acetylenkomplexe reicht von sich bildenden Cyclobutadien- über Cyclopentadienon- zu Benzol- und Chinonliganden. Erfreulicherweise enthalten diese Verbindungen sowohl sperrige als auch elektronegative Substituenten, so daß Reaktionen mit F_5S-C≡CH Aussicht auf Erfolg versprachen. Jedoch wurde darauf hingewiesen, daß Acetylenpolymerisation erfolgen kann, insbesondere in Gegenwart von $Mo(CO)_6$[45].

Um zu verfolgen, ob überhaupt eine Reaktion stattfindet, wird F_5S-C≡CH mit $Mo(CO)_6$ in n-Heptan bei 50 °C umgesetzt. Die Reaktion wird nach 16 Stunden unterbrochen und analysiert. Die dunkelbraune

Reaktionslösung zeigt in der ^{19}F-Resonanz zwei sehr schwache, stark verbreiterte Signale bei δ = 63,5 ppm und δ = 61,0 ppm, die dem B_4-Teil einer SF_5-Gruppe entsprechen. Wird die Reaktionslösung einer einfachen Vakuumdestillation unterworfen, verbleibt ein braun-schwarzer, öliger Rückstand, der, in Aceton gelöst, immer noch das zuvor beobachtete Spektrum aufweist. Allerdings ist jetzt noch zusätzlich der A-Teil als breiter, nicht aufgelöster Hügel sichtbar. Die abdestillierten, flüchtigen Anteile weisen außer F_5S-C≡CH keine weiteren $F_{(S)}$-Resonanzen auf. Dieser Versuch deutete also an, daß F_5S-C≡CH mit $Mo(CO)_6$ zum geringen Teil reagierte - wenn auch offensichtlich nur Polymere entstanden.

Als nächstes wird F_5S-C≡CH mit dem Cycloheptatrienderivat des Molybdänhexacarbonyls, $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$, in n-Heptan bei 95 °C umgesetzt. Neben den schwachen, zuvor bei der Reaktion mit $Mo(CO)_6$ beobachteten Resonanzen bei δ = 63,5 ppm und δ = 61 ppm wird ein bei δ = 76,5 ppm auftretendes Singulett als SOF_2 identifiziert. Ein IR-Spektrum bestätigt diese Zuordnung: Neben viel SOF_2 entstanden erhebliche Anteile SF_4 und SiF_4. F_5S-C≡CH war nur mehr in Spuren nachzuweisen, so daß die Vermutung eines vollständigen Abbaus von F_5S-C≡CH durch $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$ naheliegt.

Ebenso ist F_5S-C≡CH, das mit $Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$ in n-Heptan 4 Stunden bei 70 °C reagierte, im IR-Spektrum der gasförmigen Reaktionsprodukte nur noch in Spuren nachweisbar. Hauptsächlich sind wiederum SOF_2, SF_4 und SiF_4 entstanden. Im ^{19}F-NMR-Spektrum befindet sich jedoch neben den mittlerweile als obligatorisch anzusehenden "SF_5-Polymeren" ein weiteres AB_4-Spektrum mit δ_A = 78,6 ppm und

δ_B = 71,7 ppm. Versuche, diese Verbindung durch Säulenchromatographie zu isolieren, scheiterten an der Zersetzlichkeit des Produktes auf den benutzten Füllmaterialien.

2.1.3.3. Reaktionen mit Cobaltkomplexen

Cobalt gehörte nach Nickel und Eisen (vgl. Kap. 2.1.3.4.) zu den ersten Metallen, dessen Verhalten in Bezug auf die Komplexierung von Alkinen untersucht worden ist[8,49-52,58,81-90]. Vor allem das von K. P. C. VOLLHARDT et al. als Alkincyclisierungsreagenz propagierte $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ ist in den letzten Jahren ausführlich vorgestellt worden[51,58,87,88].

Aber weder unter thermischen noch unter photochemischen Bedingungen reagierte $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ mit $F_5S\text{-}C{\equiv}CH$. Darin gleicht es dem $F_3CC{\equiv}CC(CF_3)(C_2F_5)_2$, das gleichfalls nicht reagiert[85], obwohl Cyclisierungen von Acetylenen mit sperrigen $(H_3C)_3Si$- und elektronegativen F_3C-Gruppen - wenn auch mit teilweise schlechten Ausbeuten - gelangen[49,58].

Wird jedoch $Co_2(CO)_8$ mit $F_5S\text{-}C{\equiv}CH$ in n-Heptan umgesetzt, entstehen unterschiedliche Produkte. Dabei zeigt sich, daß, unabhängig von den molaren Verhältnissen der Reaktionspartner, im wesentlichen ein Hauptprodukt in Abhängigkeit von der Temperatur entsteht. Die folgende, auf dünnschichtchromatographischer Analyse beruhende Tabelle gibt die qualitativen Produktverteilungen an:

Tab. 1

Komplex (Farbe, R_f-Wert)	25 °C	50 °C	95 °C
I (orange, 0,032)	Hauptprodukt	Hauptprodukt	Spuren
II (braunrot, 0,023)	Spuren	-	-
III (violett, 0,016)	Spuren	Spuren	Spuren
IV (blau, 0,014)	Spuren	Spuren	Hauptprodukt

Von den vier Komplexen konnte die violette Spezies (III) nicht, und die braunrote Verbindung (II) nur teilweise charakterisiert werden; während die Strukturen der Komplexe I und IV vollständig aufgeklärt werden konnten. Neben den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen entstehen im Verlaufe der Reaktion bei 95 °C außerdem noch 1,3,5- und 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol in kleinen Mengen (vgl. Kap. 2.1.3.3.8.).

2.1.3.3.1. Hexacarbonyl[μ,η-(pentafluorthio)ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$

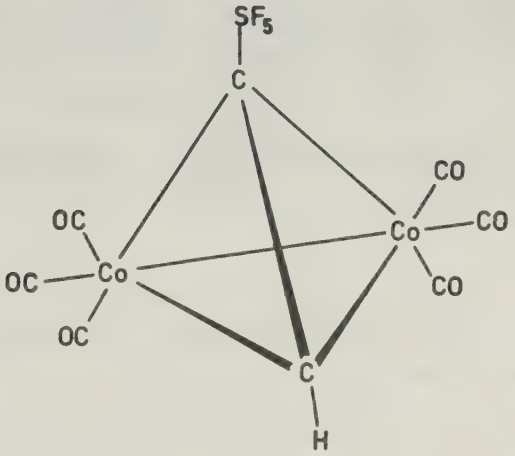
Aus der orangenen Fraktion der säulenchromatographischen Trennung kristallisieren orangene Nadeln aus, deren Schmelzpunkt 47 °C beträgt. Die Molmassenbestimmung ergibt 437,8094 $g.mol^{-1}$. Dieser Wert korreliert mit der Summenformel $C_8CoHF_5O_6S$, für welche 437,8078 $g.mol^{-1}$ berechnet werden, so daß sich der orangene Acetylenkomplex offenbar nach der folgenden Gleichung bildet:

$$Co_2(CO)_8 + F_5SC{\equiv}CH \longrightarrow Co_2(CO)_6HC_2SF_5 + 2\ CO$$

Über die Struktur dieser Verbindung geben die ^1H- und ^{19}F-NMR-Spektren nur wenig Auskunft: Das einzige Proton erscheint als Quintett bei δ = 1,90 ppm, das AB_4-Spektrum der SF_5-Gruppe bei

δ_A = 84,38 ppm und δ_B = 81,82 ppm (J_{AB} = 156,7 Hz). Die Form des AB_4-Spektrums läßt nur die Aussage zu, daß die SF_5-Gruppe nicht mehr acetylenisch gebunden ist - dieses war jedoch nicht erwartet worden.

Da die Strukturen von Komplexen der allgemeinen Formel $Co_2(CO)_6(RC_2R')$ gut untersucht sind[49,90-100], ist eine Kristallstrukturuntersuchung von $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$ unnötig. Vielmehr sollte ein Vergleich der Carbonylstreckschwingungen mit bekannten IR- und Raman-Daten beweisen, daß auch hier eine Dicobaltatetrahedran-Struktur zugrundeliegt:



Eine Dimetallatetrahedran-Einheit besitzt eine C_{2v}-Punktgruppensymmetrie, so daß 6 CO-Schwingungen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum beobachtet werden sollten[95,97]. Häufig sind aber nur fünf, in einigen Fällen - infolge zu geringer Intensität - noch weniger Streckschwingungen zu beobachten[49,93,94,97,98].

Tab. 2 gibt die CO-Streckschwingungen von $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$ wieder, die mit der angenommenen Struktur gut übereinstimmen:

Tab. 2: IR- und Raman-Frequenzen (in cm^{-1}) der CO-Streckschwingungen von $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$.

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_4(B_1)$	$\nu_6(B_2)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_5(B_1)$	$\nu_3(A_2)$
IR	2115	2079	2064	2053	2047	inaktiv
R	2112	2071	2056		2037	2030

2.1.3.3.2. $Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$

Aus der zweiten Fraktion der säulenchromatographischen Trennung sind nur wenige Kristalle von braunroter Farbe isolierbar. Der Schmelzpunkt liegt bei 74 °C. Aus dem Massenspektrum ergibt sich eine Molmasse von 561,7837 $g.mol^{-1}$. Diese entspricht der Zusammensetzung $Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$, für die 561,7848 $g.mol^{-1}$ berechnet werden.

Cobaltkomplexe dieser Zusammensetzung waren bisher noch niemals isoliert worden, obwohl sie als Zwischenstufen bei der Synthese von Verbindungen des Typs $Co_2(CO)_4(RCR')_3$ postuliert wurden[49]. Leider konnte wegen der zu geringen Mengen keine Strukturuntersuchung vorgenommen werden. Einzig das NMR-Spektrum liefert den Hinweis, daß die beiden ursprünglichen $HC{\equiv}CSF_5$-Einheiten nicht äquivalent gebunden sind:

^{1}H-NMR: δ_{H_1} = 5,90 ppm; δ_{H_2} = 6,07 ppm

^{19}F-NMR: zwei AB_4-Spektren mit

δ_{A_1} = 79,12 ppm, δ_{B_1} = 62,25 ppm, J_{AB} = 150,2 Hz

δ_{A_2} = 85,91 ppm, δ_{B_2} = 72,46 ppm, J_{AB} = 145,7 Hz

2.1.3.3.3. μ-[1-3,6-η:1,4-6-η-1,3,6-Tris(pentafluorthio)hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl]-bis(dicarbonylcobalt), $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$

Aus der letzten, der tiefblauen Fraktion der säulenchromatographisch aufgetrennten Reaktionsprodukte zwischen $HC{\equiv}CSF_5$ und $Co_2(CO)_8$ werden dunkelblaue Kristalle - mit einem Schmelzpunkt von 108 °C - erhalten. Die massenspektroskopische Molmassenbestimmung ergibt 685,7603 $g.mol^{-1}$. Somit stellt diese neue Verbindung das dritte Glied in der Reaktionsfolge

$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow[-2CO]{HC{\equiv}CSF_5} Co_2(CO)_6HC_2SF_5 \xrightarrow[-CO]{HC{\equiv}CSF_5}$$

$$Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2 \xrightarrow[-CO]{HC{\equiv}CSF_5} Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$$

dar. Aus den NMR-Daten ist zu entnehmen, daß die HC_2SF_5-Einheiten unterschiedliche Anordnungen haben:

^{1}H-NMR: δ_H = 7,13; 6,65 und 4,75 ppm

^{19}F-NMR: drei sich überlagernde AB_4-Spektren, von denen folgende Werte bestimmt werden können:

δ_A = 84,99 und 84,16 ppm

δ_B = 71,40 und 66,35 ppm; J_{AB} = 144,5 und 146,5 Hz

Komplexe des Typs $Co_2(CO)_4(RC_2R')_3$ sind in größerer Anzahl beschrieben worden[49,50,90,101] und einige Kristallstrukturuntersuchungen liegen vor[102,103]. Daraus geht hervor, daß sich die drei RC_2R'-Einheiten zu einer Kohlenstoff-Sechserkette verbinden, die helical um die $Co_2(CO)_4$-Einheit geschlungen ist. Wegen dieser schraubenförmigen Anordnung handelt es sich bei $Co_2(CO)_4(RC_2R')_3$-Spezies um ein racemisches Gemisch zweier chiraler Antipoden, deren Trennung ohne Erfolg versucht worden ist.

Trotz der bereits bekannten Struktur dieser Komplexe wird eine Kristallstrukturanalyse von $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ erstellt. Sie ist aus mindestens zwei Gründen relevant:

1. Zur eindeutigen Bestimmung der Strukturparameter der SF_5-Gruppe.
2. Zum Verständnis des Substitutionsmusters des aus $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ durch oxidativen Abbau entstehenden Benzolderivates (vgl. Kap. 2.1.3.3.4.).

Die experimentellen Daten der Strukturaufklärung sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die dazu benötigten Kristalle wurden durch Umkristallisation aus $n\text{-}C_6F_{14}$ erhalten.

Tab. 3: Experimentelle Daten der Kristallstrukturanalyse von $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$.

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:	
a	9,54(2) Å
b	12,87(2) Å
c	14,26(2) Å
β	104,50(10)°
Z	4
V	1695,1 Å^3

Tab. 3 (Fortsetzung)

Dichte (ber.):	2,00 $g.cm^{-3}$
Kristalldimension:	0,5 x 0,38 x 0,36 mm
Strahlungsquelle:	Mo-K_α (λ = 0,7107 Å)
Beugungswinkelbereich:	$2^o \leq \theta \leq 25^o$
gemessene Reflexe:	3421
Zuverlässigkeitsindex:	5,0 %

Die Struktur von $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ ist aus Abb. 2 zu entnehmen; wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 verzeichnet.

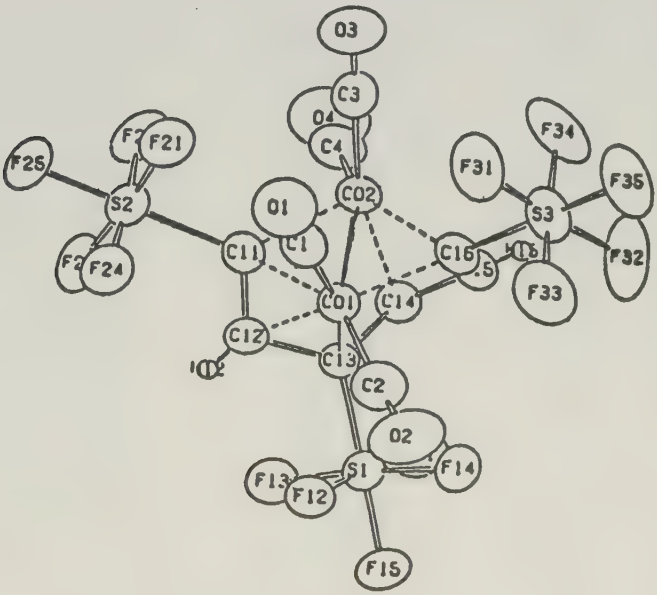


Abb. 2: Molekülstruktur des $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$

Tab. 4: Abstände (Å) und Winkel (°) im $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$

Co(1) - C(1)	1,799(8)
Co(1) - C(2)	1,796(8)
Co(1) - C(11)	2,011(8)
Co(1) - C(12)	2,093(7)
Co(1) - C(13)	2,026(6)
Co(1) - C(16)	1,984(6)
Co(2) - C(3)	1,816(8)
Co(2) - C(4)	1,779(8)
Co(2) - C(11)	1,969(6)
Co(2) - C(14)	2,019(7)
Co(2) - C(15)	2,061(7)
Co(2) - C(16)	1,989(7)
Co(1) - Co(2)	2,428(3)
C(1) - O(1)	1,13(1)
C(2) - O(2)	1,13(1)
C(3) - O(3)	1,13(1)
C(4) - O(4)	1,13(1)
C(11) - C(12)	1,372(9)
C(11) - S(2)	1,841(8)
C(12) - C(13)	1,415(10)
C(12) - H(12)	0,79(6)
C(13) - C(14)	1,516(7)
C(13) - S(1)	1,835(6)
C(14) - C(15)	1,406(9)
C(14) - H(14)	1,04(6)
C(15) - C(16)	1,389(9)
C(15) - H(15)	0,85(6)
C(16) - S(3)	1,822(6)
S(1) - F(11)	1,571(4)
S(1) - F(12)	1,578(4)
S(1) - F(13)	1,580(5)
S(1) - F(14)	1,584(5)
S(1) - F(15)	1,585(5)
S(2) - F(21)	1,578(5)
S(2) - F(22)	1,572(6)
S(2) - F(23)	1,568(5)
S(2) - F(24)	1,583(5)
S(2) - F(25)	1,582(6)

Tab. 4 (Fortsetzung)

S(3) - F(31)	1,568(5)
S(3) - F(32)	1,560(6)
S(3) - F(33)	1,557(6)
S(3) - F(34)	1,581(5)
S(3) - F(35)	1,575(5)
Co-C-O	176,3 - 178,6
F-S-F	174,5 - 175,4 und 87,2 - 90,8
C-S-F	179,1 - 179,8 und 91,9 - 93,2
C12-C11-S2	116,8(5)
C12-C11-Co2	114,2(5)
Co1-C11-Co2	75,2(2)
Co1-C11-S2	130,5(4)
Co2-C11-S2	127,6(4)
C11-C12-C13	109,0(5)
C11-C12-H12	130,0(6)
C13-C12-H12	121,0(6)
C12-C13-C14	117,7(5)
C12-C13-S1	117,6(4)
C14-C13-S1	115,7(4)
C13-C14-C15	116,7(5)
H14-C14-C13	118,0(3)
H14-C14-C15	119,0(3)
C14-C15-C16	110,8(5)
H15-C15-C14	122,0(5)
H15-C15-C16	126,0(5)
C15-C16-S3	118,8(4)
C15-C16-Co1	113,1(4)
C15-C16-Co2	72,8(4)
Co1-C16-Co2	75,4(2)
Co1-C16-S3	126,4(3)
Co2-C16-S3	131,7(3)

Die isolierten $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$-Moleküle verfügen über einen Co-Co-Abstand von 2,428 Å. Dieser ist deutlich kleiner als im $Co_2(CO)_8$ (2,52 Å) und im $Co_2(CO)_4(F_3CC_2CF_3)_3$ (2,459 Å)[102]; liegt also im Bereich typischer Metall-Metall-Bindungen binuclearer Cobaltcarbonyl-Komplexe[104]. Die ursprünglichen Acetyleneinheiten haben sich zu einer Sechserkette vereinigt, welche schraubenförmig die $Co_2(CO)_4$-Einheit verbrückt. Brückenbildend wirken die Kohlenstoffatome C(11) und C(16), die auch gleichzeitig an je einen SF_5-Liganden gebunden sind, während die dritte SF_5-Gruppe mit C(13) verknüpft ist. Alle sechs C-Atome ordnen sich in einem für Metall-Kohlenstoff-(Einfach)-Bindungen üblichen Abstand an: 1,969...2,093 Å. Die Bindungsabstände innerhalb der Kohlenstoff-Sechserkette alternieren nicht, sondern schwanken stark: 1,372, 1,415, 1,516, 1,406 und 1,389 Å. Somit bietet sich die Interpretation an, daß sich aus den drei Acetylenfunktionen zwei Allyl-Komplexliganden gebildet haben, die durch eine relativ lange C-C-Bindung (1,516 Å) verknüpft sind; sich letztlich also ein Bisallylligand um die Co-Co-Bindung windet.

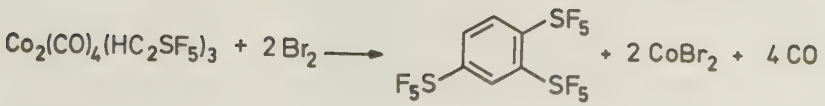
Anhand des $Co_2(CO)_4(F_5SC_2H)_3$ wurden erstmals auch die Bindungslängen und -winkel der SF_5-Gruppe mit den Methoden der Kristallstrukturuntersuchung verfügbar gemacht. In Tabelle 5 sind sie den Werten der Mikrowellenanalyse von $F_2S{=}N{-}SF_5$[105] sowie den Elektronenbeugungsuntersuchungen von SF_6[105], SF_5Cl[106] und F_5SNH_2[105] gegenübergestellt:

Tab. 5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der SF_5-Gruppe				
Molekül	$r(S-F_a)$	$r(S-F_e)$	$\sphericalangle(F_aSF_e)$	$\sphericalangle(F_eSF_e)$
$Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$	1,581	1,573	87,2 bis 90,8	
$F_2S{=}N{-}SF_5$	1,574	1,574	90	90
SF_6	1,560	1,560		
SF_5Cl	1,567	1,570		
F_5SNH_2	1,560	1,546		

2.1.3.3.4. Synthese von 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol

Nach langer, vergeblicher Suche lag mit dem $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ nunmehr eine drei Moleküle $HC{\equiv}CSF_5$ enthaltende Verbindung vor, die als potentielle Vorstufe für die Gewinnung eines dreifach SF_5-substituierten Benzolderivats geeignet schien. Auf diesem Weg waren bereits einige asymmetrisch substituierte Benzolderivate synthetisiert worden[8,49,90,107,108]. Unter ihnen erstmals 1,2,4-Tris-(tert.-butyl)benzol[109], von welchem angenommen worden war, daß es aufgrund der ortho-ständigen, sperrigen tert.-Butylgruppen nicht existent sei.

Die oxidative Spaltung des $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ mit Brom verläuft gemäß



Die asymmetrische Anordnung der drei SF_5-Gruppen im $C_6H_3(SF_5)_3$ überrascht nicht, da die molekulare Struktur der Vorstufe, $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$, bekannt ist. Die oxidative Abspaltung der $Co_2(CO)_4$-Einheit hinterläßt eine Bisallylkette, die sich durch Verknüpfung der beiden endständigen, jeweils eine SF_5-Gruppe tragenden Kohlenstoffatome stabilisiert. Aus dieser Ringschlußreaktion resultiert zwangsläufig die asymmetrische 1,2,4-Verteilung im $C_6H_3(SF_5)_3$. In der folgenden Abbildung sei dieses nochmals verdeutlicht:

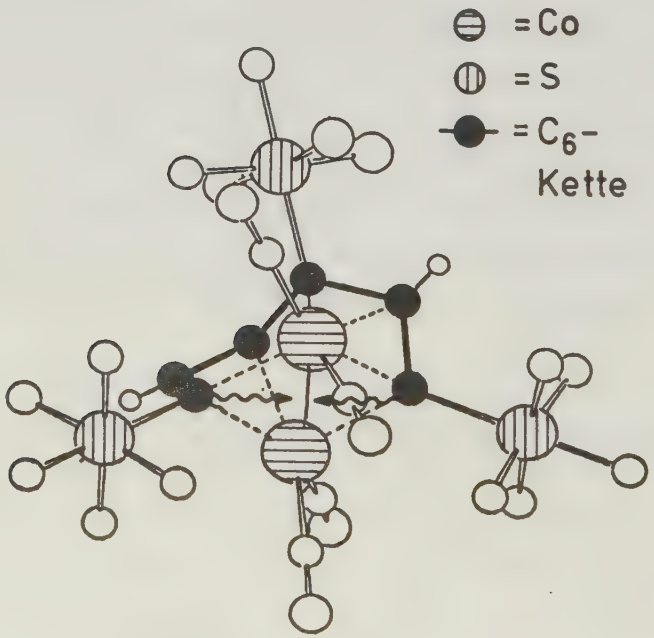


Abb.3: Molekülstruktur von $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$

1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol ist eine farblose Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt bei 6 °C liegt. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt eine hochkomplexe Überlagerung dreier AB_4-Spektren mit starken Resonanzen bei δ_A = 79,79 ppm und δ_B = 70,53 ppm (Abb. 4). Demgegenüber ist aus dem Protonen-Spektrum (Abb. 5) eher die Verwandschaft zu einem ABC-System erkennbar: δ = 7,3 ppm (1H, Multiplett) und δ = 7,9 ppm (2H, Quartett und DD).

Abb.4: ^{19}F-NMR-Spektrum von

(in d^6-Aceton)

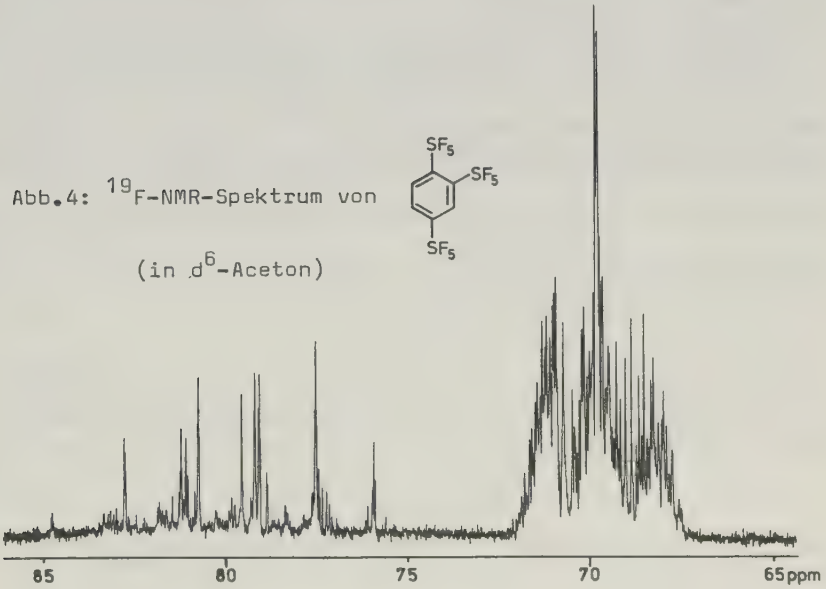
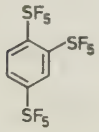
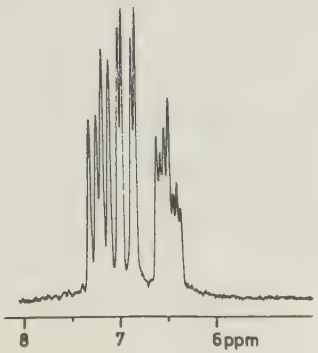


Abb.5:

^{1}H-NMR-Spektrum von



(in d^6-Aceton)

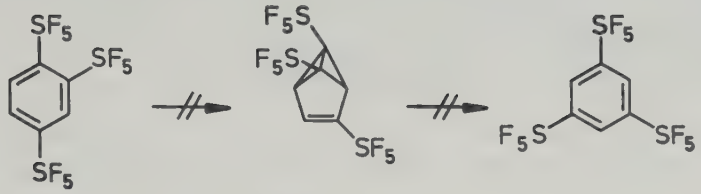


Im Unterschied zum 1,2,4-Tris(tert.-butyl)benzol[110] liegen beim 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol keine Anzeichen auf eine Verdrillung des Benzolringes vor. Eine solche Störung des aromatischen Systems läßt sich aus dem UV-Spektrum gut erkennen, da ein Intensitätsabfall in der B-Bande (um 260 nm) beobachtet wird. Wie aus Tab. 6 zu entnehmen ist, ist das Gegenteil der Fall: Die Werte des UV-Spektrums lassen erkennen, daß eine gut ausgebildete, normale Schwingungsstruktur vorliegt; ja gegenüber dem 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol ist dieser Absorptionsbereich sogar sehr gut strukturiert. Darin gleichen die trisubstituierten Pentafluorthiobenzole den 1,2,4- und 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzolen[110], bei denen ebenfalls ein planarer Benzolring vorliegt. Offensichtlich sind die beobachteten Anomalien, d.h. die erhöhten Intensitäten der B-Banden auf einen speziellen Konjugationseffekt zwischen den Schwefelatomen in ortho- und para-Stellung zurückzuführen.

Tab. 6: Wellenlängen (in nm) und Intensitäten der UV-Maxima von 1,3,5- und 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol (in n-Hexan)

-benzol		Symmetrie des entsprechend angeregten Zustandes					
		E_{1u}	B_{1u}	B_{2u}			
1,3,5-Tris(pentafluorthio)-	λ:	203	226	248	254	262	280
	ε:	7333	667	533	511	439	294
1,2,4-Tris(pentafluorthio)-	λ:	205			259	266	272
	ε:	7571			1178	1536	1386

Der Versuch, 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol photochemisch in sein 1,3,5-Isomeres zu überführen, wie dieses für 1,2,4-Tris-(tert.-butyl)benzol beschrieben ist[111,112], gelang nicht:

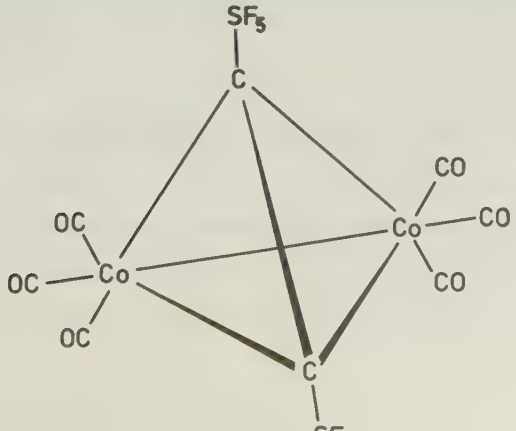


Auch andere Valenzisomere des Benzols wurden nicht beobachtet.

2.1.3.3.5. Hexacarbonyl[μ,η-bis(pentafluorthio)ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$

Nach dem erfolgreichen Bemühen, $HC{\equiv}CSF_5$ durch cobaltvermittelte Katalyse zu trimerisieren, wird dieses auch mit $F_5SC{\equiv}CSF_5$ unternommen:

Aus den Reaktionsprodukten von $F_5SC{\equiv}CSF_5$ und $Co_2(CO)_8$ können jedoch nur orangene Nadeln als einziges Produkt isoliert werden. Die Summenformel der neuen Verbindung wird aus der Elementaranalyse zu $C_8Co_2F_{10}O_6S_2$ errechnet. Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen liegt somit wiederum ein Dicobaltotetrahedran vor:



Die Werte der CO-Streckschwingungen in den IR- und Raman-Spektren verifizieren diesen Strukturvorschlag:

IR: 2126, 2096, 2063 cm^{-1}

R : 2127, 2108, 2078, 2070, 2060, 2053 cm^{-1}.

Im ^{19}F-NMR-Spektrum ist eine für Komplexe dieser Art typisches, stark entartetes AB_4-Spektrum erkennbar, dessen intensivste Linie bei δ = 80,94 ppm liegt.

$Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$ besitzt einen ungewöhnlich hoch liegenden Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt: 149 °C; der bereits andeutet, daß dieser Komplex sehr stabil ist.

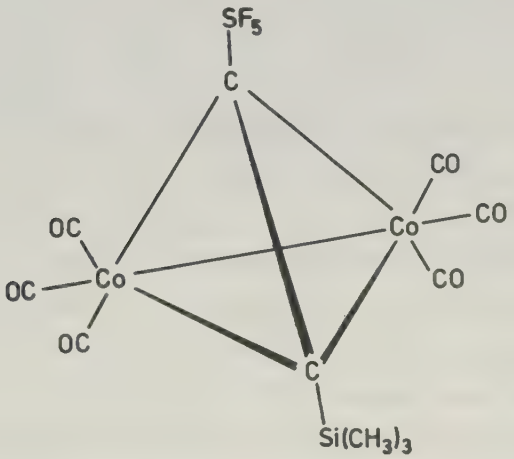
Der Grund, daß $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$ mit überschüssigem $F_5SC{\equiv}CSF_5$ nicht weiterreagiert, ist aber eher in der räumlichen Abschirmung der beiden Kohlenstoffatome zu suchen: Wie im $Co_2(CO)_6Me_3SiC_2SiMe_3$ [50] wird auch hier ein weiterer Angriff an den komplexierten Kohlenstoffatomen verhindert (vgl. Kap. 2.1.3.3.7.).

2.1.3.3.6. Hexacarbonyl[μ,η-(1-pentafluorthio-2-trimethylsilyl)-ethin]dicobalt, $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$

Um einen Einblick in die stabilisierenden Einflüsse hochabgeschirmter Acetylene in Komplexen vom Typ $Co_2(CO)_6RC_2R'$ zu gewinnen, wird auch das in Kap. 2.2.3.1. beschriebene $F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ mit $Co_2(CO)_8$ umgesetzt. Daß sich bei der Reaktion tatsächlich der Komplex $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$ gebildet hat, wird durch den Vergleich der berechneten und bestimmten Molmasse bestätigt: ber.: 509,8473 $g.mol^{-1}$, gef.: 509,8471 $g.mol^{-1}$. $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$ fällt aus Petrolether in burgunderroten, wachsartigen Kristallen an, deren

Schmelzpunkt ebenfalls vergleichsweise hoch liegt: 135 °C (Z.). Das ^{19}F-NMR-Spektrum ist gerade noch als AB_4-System zu erkennen: δ_A = 85,25 ppm, δ_B = 80,78 ppm, J_{AB} = 148,9 Hz. Die Protonenresonanz liegt bei δ = 0, 38 ppm.

Auch dem $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$ liegt eine Dicobaltatetrahedran-Struktur zugrunde, wie die IR-Daten der Carbonylstreckschwingungen eindeutig belegen: $\nu_{(CO)}$ = 2108, 2073 und 2043 cm^{-1}.



2.1.3.3.7. Abschätzung der Bindungsverhältnisse in (μ-Alkin)-hexacarbonyldicobalt-Komplexen, $Co_2(CO)_6RC_2R'$

Daß sowohl $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$ wie auch $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$ aus sterischen Gründen daran gehindert werden, mit überschüssigem Alkin zu reagieren, wird aus dem Vergleich der Bindungsverhältnisse dieser Komplexe mit analogen Spezies deutlich.

Eine einfache, qualitative Abschätzung ist mit dem Verfahren von A. MEYER und M. BIGORGNE möglich[98]. Im folgenden sei diese Methode kurz vorgestellt:

Je höher die Schwingungsfrequenz der Alkin-Dreifachbindung [$\nu(C\equiv C)_a$] liegt, desto größer ist die Elektronendichte in der Dreifachbindung. Damit einher geht eine starke σ-Bindung vom Alkin zum Cobalt, also eine Überlappung der π-Elektronendichte des Alkins mit einer Akzeptor-Cobaltbahnfunktion vom σ-Typ und/oder eine starke Rückbindung, die aus einem Abfluß von Elektronendichte aus besetzten Cobalt-d_{xy}- oder anderen d_π-p_π-Hybridorbitalen in antibindende Orbitale an den Kohlenstoffatomen resultiert[113]. Letztere hat Einfluß auf die C-C-Streckschwingung im konjugierten Komplex [$\nu(C\equiv C)_k$].

Eine σ-Donorbindung reduziert die π-Elektronendichte im Alkin, was eine Erniedrigung der IR-Frequenz zur Folge hat. Ebenso schwächt die Rückbindung auch die C≡C-Dreifachbindung, d.h. beide Effekte sind additiv und erniedrigen $\nu(C\equiv C)_a$. Die Differenz aus $\nu(C\equiv C)_a$ und $\nu(C\equiv C)_k$, $\Delta\nu(C\equiv C)$, wird als Maß für den "$\sigma+\pi$-Transfer" benutzt. $\Delta\nu(C\equiv C)$ liegt in der Größenordnung von 650 cm^{-1} für einen zwei-Elektronen-Transfer. Diese Äquivalenz errechnet sich aus der Lage von $\nu(C\equiv C)_k$ vieler Komplexe vom $Co_2(CO)_6RC_2R'$-Typ und der Tatsache, daß die C-C-Bindung in diesen einer Doppelbindung nahekommt[114]. Für den $\sigma+\pi$-Term resultiert daraus die Gleichung

$$A = \sigma+\pi = \frac{\Delta\nu(C\equiv C)}{650} \times 2 \text{ Elektronen} = \frac{\nu(C\equiv C)_a - \nu(C\equiv C)_k}{650} \times 2 \text{ Elektro}$$

Die Carbonylstreckschwingung [$\nu(C{=}O)$] ist ein guter Indikator für die Nettoladung am Metall. Im vorliegenden Fall der $Co_2(CO)_6RC_2R'$-Spezies wird ein Abfall um 100 cm^{-1} mit einer negativen Elementar-

ladung gleichgesetzt, resultierend aus dem Vergleich der C=O-Streckschwingungen im $Co(CO)_4^-$-Monoanion mit denen der neutralen Verbindung $Co_2(CO)_8$ [115]. Somit ist die Berechnung des Ladungstransfers vom Alkin zum $Co_2(CO)_6$-Rest im $Co_2(CO)_6RC_2R'$ möglich: Der Wert ist durch die σ-Bindung vom und die π-Rückbindung zum Alkin ($\sigma - \pi$) gegeben und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$B = \sigma - \pi = \frac{\Delta\nu(C{=}O)}{100} \times 1 \text{ Elektron} = \frac{2068 - \nu(CO)_m}{100} \times 1 \text{ Elektron}$$

Darin bedeuten $\nu(C{=}O)_m$ den Mittelwert aller intensiven C=O-Frequenzen (A_1, B_1 und B_2) in $Co_2(CO)_6RC_2R'$ und 2068 (cm^{-1}) den Mittelwert [$\nu(C{=}O)_m$] in $Co_2(CO)_8$.
Aus beiden Gleichungen sind die Werte für σ und π leicht zu berechnen:

$$\sigma = \frac{A+B}{2} \quad ; \qquad \pi = A-\sigma = \sigma-B$$

Angemerkt sei, daß diese Methode nur eine Schätzung ist, die die relativen, nicht aber die wahren Verhältnisse wiedergibt.

Tab. 7 gibt die σ- und π-Werte der SF_5-substituierten Hexacarbonyldicobalt-Komplexe wieder. Um einen Vergleich zu gewährleisten, wurden auch Verbindungen aufgenommen, die aus HC≡C-(t)-Bu, $HC{\equiv}CCF_3$ und $F_3CC{\equiv}CCF_3$ synthetisiert werden. Leider sind die IR-Daten von $Co_2(CO)_6Me_3SiC_2SiMe_3$ und $Co_2(CO)_6$(t)-BuC_2(t)-Bu nicht verfügbar. Die ersten vier Spalten beschreiben das Bindungsverhalten von $Co_2(CO)_6RC_2R'$-Spezies, die im Überschuß des betreffenden Alkins Komplexe vom Typ $Co_2(CO)_4(RC_2R')_3$ bilden. Deutlich erkennbar ist, daß die elektronischen Verhältnisse diese Reaktion nicht beeinträchtigen:
Die „Δ-Werte", die die Natur der Substituenten indizieren, variieren

Tab. 7: C≡C- und C=O-Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von freien Alkinen und ihren konjugierten Komplexen vom Typ $Co_2(CO)_6RC_2R'$

R = R'=	H [a] t-Bu	H [a] CF_3	CF_3 [a] CF_3	H SF_5	SF_5 SF_5	SF_5 $SiMe_3$
$\nu(C\equiv C)_a$	2104	2159	2305	2142	2219	2171
$\nu(C\equiv C)_k$	1521	1533	1594	1434	1478	1491
$\Delta\nu(C\equiv C)$	583	626	711	708	741	680
$\nu(C=O)$ A_1	2091	2112	2123	2115	2126	2108
B_1	2047	2072	2091	2079	2096	2073
A_1, B_2	2014	2040	2055	2047	2063	2043
$\nu(C=O)_m$	2051	2075	2090	2080	2095	2075
σ	0,98	0,93	0,99	1,03	1,01	1,01
π	0,81	1,00	1,20	1,15	1,27	1,08
Δ	-0,17	+0,07	+0,21	+0,12	+0,26	+0,07

$\nu(C\equiv C)_a$ = C≡C-Streckschwingung im freien Alkin
$\Delta\nu(C\equiv C)$ = $\nu(C\equiv C)_a - \nu(C\equiv C)_k$
$\nu(C=O)_m$ = Mittelwert von $\nu(C=O)$
π = Elektronentransfer vom Metall zum Alkin
$\nu(C\equiv C)_k$ = CC-Streckschwingung im konj. Komplex
$\nu(C=O)$ = CO-Streckschwingung im konj. Komplex
σ = Elektronentransfer vom Alkin zum Metall
Δ = $\pi - \sigma$
a) = Lit. 96)

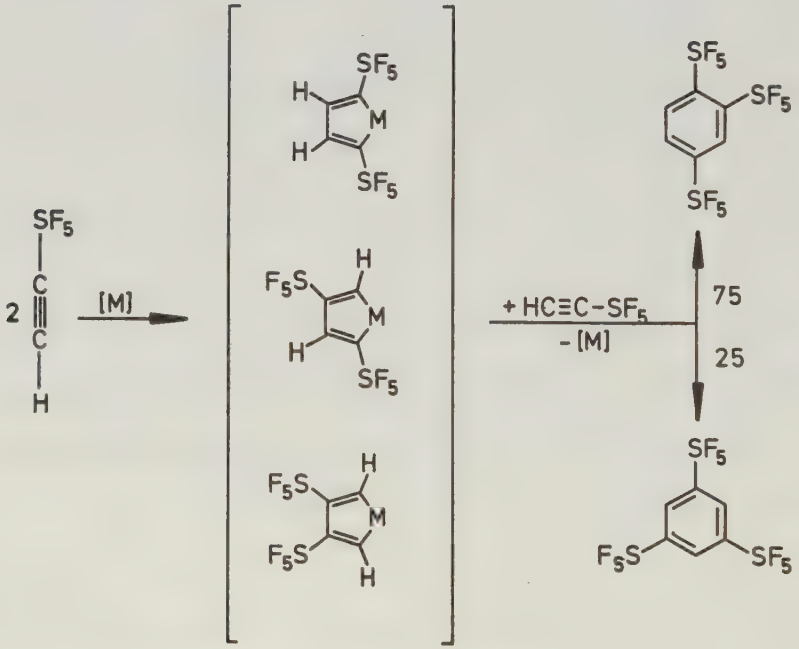
von -0,17 bis +0,21 (negatives Vorzeichen = elektronenliefernd; positives Vorzeichen = elektronenziehend).
Erst wenn beide Kohlenstoffatome von sperrigen Substituenten abgeschirmt werden, wie dieses in $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$ und $Co_2(CO)_6$-$F_5SC_2SiMe_3$ erfolgt, ist eine weitere Reaktion mit dem Ausgangsalkin ausgeschlossen; unabhängig davon, wie der elektronische Charakter des jeweiligen Substituenten die Bindung zur $Co_2(CO)_6$-Einheit beeinflußt.

2.1.3.3.8. Verhalten von Dodekacarbonyltetracobalt, $Co_4(CO)_{12}$

Werden F_5S-C≡C-SF_5 und $Co_4(CO)_{12}$ in siedendem n-Heptan miteinander umgesetzt, erfolgt keine Reaktion, wie aus dem ^{19}F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung hervorgeht.
Mit $F_5SC{\equiv}CH$ konnte ebenfalls keine Komplexbildung festgestellt werden. Aus der ^{19}F-Resonanz geht jedoch eindeutig hervor, daß ein Umsatz stattfindet: Die Auswertung des Spektrums zeugt davon, daß geringe Mengen der 1,3,5- und 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzole im Verhältnis von ungefähr 1 : 2,5 entstanden sind.

Offensichtlich wird $Co_4(CO)_{12}$ bei dieser Reaktion teilweise zersetzt und die resultierenden Bruchstücke katalysieren anschliessend die Cyclotrimerisierung.
Die Produktverteilung legt einen von G. M. WHITESIDES et al.[44] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus nahe: Danach reagiert ein $Co_4(CO)_{12}$-Bruchstück mit zwei Molekülen $HC{\equiv}CSF_5$ unter Bildung eines Metallacyclopentadiens, welches anschließend mit einem weiteren Molekül $HC{\equiv}CSF_5$ zu einem Benzolderivat unter Abspaltung des Metallrestes weiterreagiert. Dieser Mechanismus, der in dem

folgenden Schema skizziert ist, läßt theoretisch ein Isomerenverhältnis von 75 : 25 für 1,2,4- und 1,3,5-trisubstituierte Benzole erwarten. Die aufgefundene Isomerenverteilung entspricht der Größenordnung der theoretisch ermittelten annähernd, so daß der vorgeschlagene Reaktionsweg das experimentelle Ergebnis erklären könnte:



Sofern dieser Mechanismus zutrifft, erklärt er auch gleichzeitig das Auftreten von 1,3,5- und 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol bei der Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co_2(CO)_8$ (vgl. Kap. 2.1.3.3.). $Co_2(CO)_8$ aggregiert beim Erhitzen über 60 °C zu $Co_4(CO)_{12}$ [122], welches daraufhin die Cyclotrimerisierungen initiiert.

2.1.3.4. Reaktionen mit Eisencarbonylen

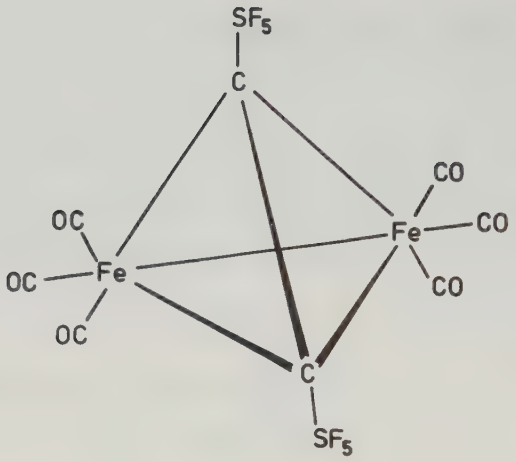
Daß Eisencarbonyle mit Alkinen sehr leicht reagieren, war spätestens seit den grundlegenden Untersuchungen von W. HÜBEL et al. bekannt geworden[8,47,48,115-121]. Auch die Vielfalt der gebildeten Verbindungen gebot im Hinblick auf Cyclodimere und -trimere der SF_5-Acetylene Beachtung.

Sowohl $F_5SC{\equiv}CH$ als auch $F_5SC{\equiv}CSF_5$ reagieren mit $Fe_3(CO)_{12}$ in n-Heptan bei 95 °C zu keinen verwendbaren Produkten. Während $F_5SC{\equiv}CSF_5$ überhaupt nicht reagiert, wird $F_5SC{\equiv}CH$ teilweise zu SF_4, SOF_2 und SiF_4 abgebaut. Auch $Fe(CO)_5$ bleibt in Gegenwart von $F_5SC{\equiv}CH$ inert, wenn die Reaktion thermisch erzwungen werden soll. Bei photochemischer Reaktionsführung setzt sich $Fe(CO)_5$ ohnehin zu $Fe_2(CO)_9$ um, so daß letzteres ebenso direkt eingesetzt werden kann:

$$2\ Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

Jedoch bleibt die photochemische Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit $F_5SC{\equiv}CH$ erfolglos - interessanterweise aber nicht mit $F_5SC{\equiv}CSF_5$:
Wird $F_5SC{\equiv}CSF_5$ in einer Suspension von $Fe_2(CO)_9$ in n-Pentan mit UV-Licht >350 nm bestrahlt, kann in der -35 °C-Kühlfalle der anschließenden Vakuumdestillation ein blaues Reaktionsprodukt aufgefangen werden.

Ein Singulett bei δ = 74,2 ppm im ^{19}F-NMR-Spektrum verifiziert eine $F_5SC{\equiv}CSF_5$-enthaltende Verbindung, möglicherweise:



Das Aussehen des Spektrums gleicht dem des $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$ - und außerdem liegt eine Strukturuntersuchung des analogen $Fe_2(CO)_6$-t-BuC_2t-Bu [99] vor.

Die Verbindung konnte jedoch nicht isoliert werden, da sie sich durch Sauerstoffeinwirkung rasch zersetzte. Auch eine erneute Synthese wurde nicht durchgeführt, weil kein für die Herstellung von $F_5SC{\equiv}CSF_5$ benötigtes $SBrF_5$ [123] zur Verfügung stand*.

---

* Um $SBrF_5$ zu synthetisieren, ist es notwendig, BrF einzusetzen, dessen Darstellungsverfahren [124] jedoch nur sporadisch reproduzierbar ist. Die andere Möglichkeit, $SBrF_5$ aus S_2F_{10} herzustellen [125], wurde verworfen, da diese Methode einerseits sehr teuer ist, zum anderen aber, weil S_2F_{10} ein ungewöhnlich starkes Gift ist.

2.2. Metallierungsreaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$

Die angestrebten Synthesen von Halogen-pentafluorthioacetylenen, $XC{\equiv}CSF_5$ (X = F, Cl, Br, I), basieren auf drei unterschiedlichen Prinzipien:

1. Substitution an der C≡C-Dreifachbindung.
2. Eliminierungsreaktionen an geeigneten Halogenalkanen und -alkenen.
3. Isomerisierung der Dreifachbindung infolge Konjugation mit dem Substituenten.

Während Halogenacetylensynthesen durch Isomerisierungsreaktionen bis heute unbekannt sind[126], werden Substitutions- und Eliminierungsreaktionen erfolgreich angewendet.

Bei den für Substitutionsreaktionen verwendbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich durchweg um metallierte Acetylene, insbesondere um $LiC{\equiv}CSF_5$ und $XMgC{\equiv}CSF_5$, deren Darstellung im folgenden beschrieben werden soll.

2.2.1. 2-Pentafluorthioethin-1-yllithium, $F_5SC{\equiv}CLi$

Eine probate Methode zur Synthese von Lithiumacetyliden besteht darin, das betreffende Acetylen in eine Lösung von $LiNH_2$ in flüssigem Ammoniak zu leiten[127].

$HC{\equiv}CSF_5$ wird in einer ammoniakalischen $LiNH_2$-Lösung bereits bei -75 °C zu einer tiefbraunen, polymeren Masse zersetzt: Das intermediär möglicherweise gebildete $F_5SC{\equiv}CLi$ ist offenbar gegenüber den fortgesetzten nucleophilen Angriffen des Ammonosystems instabil[126,128].

Überhaupt zeigte sich bei den Versuchen zur Lithiierung von $HC{\equiv}CSF_5$, daß eine zu aktive Base der Stabilität von $LiC{\equiv}CSF_5$ abträglich ist.
$LiC{\equiv}CSF_5$ wurde vor seiner weiteren Verwendung immer frisch hergestellt. In den anschließenden Substitutionsreaktionen waren die Ausbeuten solange gering, wie die optimalen Reaktionsparameter für die Synthese von $LiC{\equiv}CSF_5$ nicht gefunden waren. Diese waren erst dann gegeben, als erkannt wurde, daß die Lithiierung durch diffusionskontrollierten Reaktionsverlauf die besten Ergebnisse lieferte. Eine sich anschließende Substitutionsreaktion war dann nämlich von einem nahezu quantitativen Umsatz gekennzeichnet.

Eine erfolgreiche Lithiierung von $HC{\equiv}CSF_5$ ist mit mehreren Reagenzien möglich. Insbesondere werden $Li[N(SiMe_3)_2]$, $LiN(iC_3H_7)_2$, C_6H_5Li und $n\text{-}C_4H_9Li$ verwendet. Zu beachten ist lediglich, daß die jeweilige Base nicht zu aktiv ist, d.h.: sie darf nicht im „heißen" Zustand auf eine vorgelegte $HC{\equiv}CSF_5$-Lösung einwirken, und sie darf ebensowenig in zu hoher Konzentration reagieren.
Praktisch wird so verfahren, daß das anzuwendende Lithiierungsreagenz vorgelegt und auf -196 °C abgekühlt wird. Danach wird ein mindestens fünffacher Überschuß des benötigten Lösungsmittels und schließlich $HC{\equiv}CSF_5$ aufkondensiert. Das so vorbereitete Reaktionsgemisch wird nun auf ca. -140 °C erwärmt, indem es in ein vorbereitetes Kältebad (Petrolether) gestellt wird. Die natürliche Aufheizrate dieses Systems gewährleistet eine diffusionskontrollierte Reaktion beider Partner. Erreicht die Temperatur des Kältebades -78 °C, wird die Erwärmung unterbrochen und je nach Ansatzgröße mehrere Stunden gerührt. Auf keinen Fall sollte die Reaktionslösung jedoch wärmer als -45 °C werden, da $LiC{\equiv}CSF_5$ nicht sehr

stabil ist und sich oberhalb dieser Temperatur rasch zersetzt. Selbstverständlich wird die beschriebene Lithiierung - wie auch die nachfolgende Substitutionsreaktion - unter striktem Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß durchgeführt.

Als Lösungsmittel sollten möglichst Kohlenwasserstoffe, vornehmlich n-Pentan oder Methylcyclohexan verwendet werden. Sind Ether unumgänglich, wie z.B. bei C_6H_5Li, so ist eine Verdünnung mit n-Pentan zweckmäßig, da die Basizität der Ether $LiC{\equiv}CSF_5$ destabilisiert. Trotzdem lassen sich in diesen Lösungsmittelgemischen gewisse Anteile an Zersetzungsprodukten nicht vermeiden.

2.2.2. 2-Pentafluorthioethin-1-ylmagnesiumhalogenid, $F_5SC{\equiv}CMgX$

Die Darstellung der Grignardverbindungen $F_5SC{\equiv}CMgX$ (X = Cl, Br, I) erfolgt durch Umsetzung von H_3CMgX mit $HC{\equiv}CSF_5$[127]:

$$F_5SC{\equiv}CH + H_3CMgX \longrightarrow F_5SC{\equiv}CMgX + CH_4$$

Die in Kap. 2.2.1. aufgestellten Regeln für die Synthese von $F_5SC{\equiv}CLi$ sind - bis auf eine Ausnahme - auch auf die Darstellung von $F_5SC{\equiv}CMgX$ anzuwenden. Die Ausnahme besteht darin, daß Grignardreaktionen ausnahmslos der Autosolvatation unterliegen und daher basische Lösungsmittel - wie Ether - zwingend notwendig sind. Allerdings tritt in Tetrahydrofuran bereits bei tiefen Temperaturen eine weitgehende Zersetzung ein; weshalb dessen Verwendung vermieden werden sollte.

Pentafluorthioethinylmagnesiumhalogenide sind etwas stabiler als $F_5SC{\equiv}CLi$: Sie zersetzen sich merkbar erst ab 0 °C. In weniger

basischen Ethern, wie Diisoamylether, sind sie sogar bei Raumtemperatur kurze Zeit stabil. Hierin beginnen sie sich nach etwa einer Stunde zu zersetzen.

Daß die Reaktion unter quantitativer Umsetzung von $HC{\equiv}CSF_5$ abläuft, beweist das ^{19}F-NMR-Spektrum von $F_5SC{\equiv}CMgI$ in Diisoamylether (Abb. 6). Außer dem stark entarteten AB_4-Spektrum der Grignardverbindung, ist keine weitere Resonanz zu erkennen:
δ_A = 85,46 ppm, δ_B = 85,51 ppm, J_{AB} = 169,6 Hz.

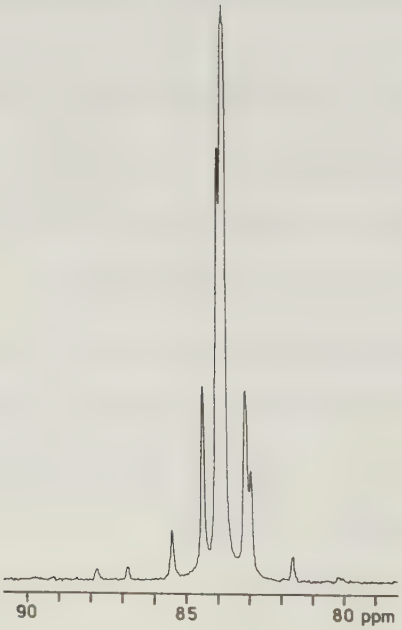


Abb.6: ^{19}F-NMR-Spektrum von $F_5SC{\equiv}CMgI$ in Diisoamylether bei 20 °C

2.2.3. Weitere Metallierungsprodukte von $HC{\equiv}CSF_5$

Neben dem im Kap. 2.1.3.3.6. erwähnten $F_5SC{\equiv}CSiMe_3$ wurden noch die in diesem Kapitel beschriebenen metallsubstituierten $HC{\equiv}CSF_5$-Abkömmlinge synthetisiert. Dieses geschah im Hinblick auf die $FC{\equiv}CSF_5$-Synthese (Kap. 2.3.1.4.), für welche geeignete Synthone mit fluoraffinen Abgangsgruppen benötigt wurden.

2.2.3.1. Synthese von 2-Pentafluorthioethin-1-yl(trimethyl)silan, F_5S-$C{\equiv}C$-$Si(CH_3)_3$

Ethinylsilane sind sehr leicht zugänglich, wenn Acetylide elektropositiver Metalle und Chlorsilane in einer Kondensationsreaktion miteinander reagieren[129,130]:

$$F_5SC{\equiv}CLi + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3 + LiCl$$

In diesem Fall wird $(CH_3)_3SiCl$ zu einer aus C_6H_5Li bereiteten $F_5SC{\equiv}CLi$-Lösung von -95 °C getropft. Die in einer einfachen Vakuumdestillation flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches werden anschließend einer Drehbandkolonnenrektifikation bei 300 mbar unterworfen. Die bei 57...59 °C übergehende Fraktion wird gaschromatographisch gereinigt: 4 m Chromosorb PAW 80 - 100 mesh mit 15% Squalan; 90 °C. $F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ weist unter diesen Bedingungen eine Retentionszeit von 28 Minuten auf.
$F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3$ ist eine farblose Flüssigkeit. Ihr Schmelzpunkt liegt bei -8,5 °C; der Siedepunkt wurde durch Extrapolation zu 96,9 °C bestimmt. Die Molmasse von 224,29 $g.mol^{-1}$ kann massenspektrometrisch nicht ermittelt werden, wird aber indirekt, durch Analyse von hieraus synthetisiertem $Co_2(CO)_6F_5SC_2SiMe_3$ (vgl.

Kap. 2.1.3.3.6.) bestätigt.

In der F-19-Resonanz ist ein für acetylengebundene SF_5-Gruppen typisches AB_4-Spektrum mit δ_A = 75,40 ppm, δ_B = 80,87 ppm und J_{AB} = 143,2 Hz zu erkennen. Die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen erzeugen ein Singulett bei 0,30 ppm in der Protonenresonanz.

Im IR-Spektrum liegt die C≡C-Streckschwingung mit 2171 cm^{-1} sehr hoch: Sie steht nicht im Einklang mit den massereichen Substituenten; sondern deutet auf eine ungewöhnlich starke Dreifachbindung hin.

2.2.3.2. Synthese von 2-Pentafluorthioethin-1-yl-(trimethyl)stannan, $F_5SC{\equiv}CSn(CH_3)_3$

$F_5SC{\equiv}CSn(CH_3)_3$ wird gemäß nachstehender Gleichung aus $F_5SC{\equiv}CMgI$ und $(CH_3)_3SnCl$ in Diethylether hergestellt:

$$F_5S\text{-}C{\equiv}CMgI + (CH_3)_3SnCl \longrightarrow F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}Sn(CH_3)_3 + MgClI$$

Die Trennung erfolgt durch Vakuumrektifikation an einer Drehbandkolonne: Unter einem Druck von 13 mbar wird $F_5SC{\equiv}CSn(CH_3)_3$ als farblose Flüssigkeit bei 45 °C aufgefangen. Der Schmelzpunkt liegt bei 14,3 °C.

Aus der spektrometrischen Charakterisierung ergeben sich zusammengefaßt die folgenden, wichtigen Aussagen:

1. Die massenspektrometrische Molmassenbestimmung ergibt 315,9371 $g.mol^{-1}$ bei berechneten 315,9367 $g.mol^{-1}$.
2. Die C≡C-Streckschwingung liegt mit 2147 cm^{-1} ebenfalls sehr hoch.
3. NMR-Daten: ^1H: Singulett bei δ = 0,48 ppm
   ^{19}F: AB_4-Spektrum mit δ_A = 79,48 ppm, δ_B = 82,92 ppm
   J_{AB} = 133,9 Hz

2.2.3.3. Mercurierungsprodukte von $HC{\equiv}CSF_5$

Ein schlecht definiertes Quecksilberacetylid entsteht aus der Umsetzung äquimolarer Mengen Quecksilber(II)-acetat und $HC{\equiv}CSF_5$ in Wasser; möglicherweise nach folgender Gleichung:

$$2\ HC{\equiv}CSF_5 + Hg(OAc)_2 \longrightarrow Hg(C{\equiv}CSF_5)_2 + 2\ HOAc$$

Der spontan ausfallende weiße Festkörper ist nicht weiter zu reinigen, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte. Lediglich ein IR-Spektrum wurde angefertigt. Aus diesem ist zu entnehmen, daß offensichtlich C-C- und S-F-Einheiten vorliegen: Banden bei 944 und 833 cm^{-1} deuten auf ν(SF) hin, während eine starke Absorption bei 1612 cm^{-1} wahrscheinlich mit einem C=C-Strukturelement korreliert.
Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt oberhalb 360 °C, ein für quecksilberorganische Verbindungen ungewöhnlich hoher Wert[131]. Diese Befunde deuten an, daß ein hochpolymerer Festkörper vorliegt, in dem der acetylidische Charakter der F_5S-C≡C-Einheit aufgehoben ist.

Phenylquecksilberacetat, in welchem eine reaktive Valenz durch die Phenylgruppe abgeschirmt wird, setzt sich mit $HC{\equiv}CSF_5$ gleichfalls zu einem weißen Feststoff um:

$$HC{\equiv}CSF_5 + C_6H_5HgOAc \longrightarrow C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5 + HOAc$$

Das entstehende 2-Pentafluorthioethin-1-yl-(phenyl)quecksilber ist aber eindeutig zu identifizieren:
Die experimentell ermittelte Molmasse von 429,9745 $g.mol^{-1}$ korrespondiert mit berechneten 429,9739 $g.mol^{-1}$ für $C_8H_5F_5{}^{202}HgS$.

Im IR-Spektrum ist die bei 2148 cm^{-1} erscheinende Bande der C≡C-Streckschwingung zuzuordnen. Die F-19-Resonanz läßt die typische AB_4-Anordnung für an acetylenischen Kohlenstoffatomen gebundene SF_5-Gruppen erkennen; obgleich der Einfluß des Metalls sich schon dahingehend bemerkbar macht, daß alle Resonanzlinien zentrierter liegen, sich also der in Abb. 6 zu sehenden äußeren Form nähern: δ_A = 80,38 ppm, δ_B = 83,29 ppm, J_{AB} = 126,6 Hz. Im Protonenspektrum ist ein komplexes Signal im aromatischen Bereich bei δ = 7,4 ppm beobachtbar.

$C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$, dessen Schmelzpunkt bei 100 °C liegt, muß vor Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt werden, da es sich anderenfalls rasch zersetzt. Besonders anfällig gegen photolytische Spaltung ist $C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$ in Lösung. So mußte es wegen des sich abscheidenden elementaren Quecksilbers mehrere Male aus Aceton umkristallisiert werden.

2.3. Halogen(pentafluorthio)acetylene

Das erste Halogenacetylen überhaupt, namentlich Monochloracetylen ($HC{\equiv}CCl$), wurde von O. WALLACH[132] bereits im Jahre 1880 aus Dichloracrylsäure ($Cl_2C{=}CH{-}COOH$) und Bariumhydroxid erhalten. Möglicherweise hat folgende Passage aus Herrn Wallachs „Mittheilung" nachhaltige Wirkung gezeigt:

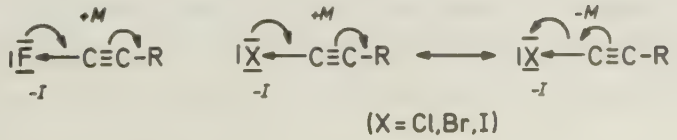
„... kaum war aber ein gewisser Theil des Wasserstoffgases durch das noch unbekannte Gas verdrängt worden, so erfolgte unter heftigem Knall eine Explosion, die den ganzen Apparat zertrümmerte. Die herumgeschleuderten Glassplitter zeigten sich auch in diesem Fall mit einer ziemlich starken Kohleschicht überkleidet..." [132]

- denn bis heute ist die Zahl der bekannten Halogenacetylene vergleichsweise bescheiden geblieben.

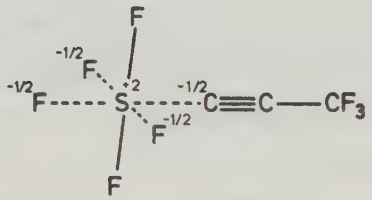
Ein Grund ist sicher darin zu sehen, daß diese interessante Stoffklasse recht eigenwillige Eigenschaften aufweist: So neigen ihre einfachsten Vertreter zu häufig spontan einsetzenden Explosionen (z.B. FC≡CF, FC≡CCl, HC≡CCl) bzw. zu leichter Entflammbarkeit (z.B. HC≡CBr, BrC≡CBr)[133].

Für Halogenalkine wird im allgemeinen folgende Reihe steigender Stabilität angegeben: F<Cl<Br,I[134]. Jedoch findet sich auch der Hinweis, daß Chloralkine stabiler sind als die entsprechenden Brom- oder Iodverbindungen, da letztere eher zu radikalischer Zersetzung neigen, indem entweder die C-X-Bindung leicht homolytisch gespalten wird oder aufgrund der besseren Stabilisierung eines intermediären α-Vinyl-Radikals[126].

Die leichte Zersetzlichkeit der Halogenacetylene ist im wesentlichen auf die Abstoßung zwischen den π-Elektronen der C≡C-Dreifachbindung und den p-Elektronen am Halogen zurückzuführen. Mit anderen Worten: Aufgrund des hohen Energiegehalts der C-X - Bindung, der gegeben ist durch die Verknüpfung eines elektronegativen Halogenatoms mit einem sp-hybridisierten, elektronegativen Kohlenstoffatom.
Während die schwereren Halogene durch ihre Fähigkeit, leere d-Orbitale zu beteiligen, noch relativ stabile Acetylenderivate bilden, sind Fluoralkine besonders instabil, da Fluor aufgrund seines Elektronenoktetts allenfalls einen +M-Effekt zuläßt. Schematisch läßt sich dieses folgendermaßen darstellen[126]:



In diesem Zusammenhang ist der bisher als stabilisierend bzw. desaktivierend erkannte Einfluß der SF_5-Gruppe von Interesse. Aus dem Photoelektronenspektrum von $F_5S-C\equiv C-CF_3$ ist die Elektronenverteilung von acetylenisch gebundenen SF_5-Gruppen bekannt[135]:



Wegen der halben negativen Ladung am zur SF_5-Gruppe α-ständigen Kohlenstoffatom ist diese Elektronenverteilung anomal. Eher wurde eine vollständige Delokalisierung der gesamten negativen Partialladungen über alle Fluorliganden erwartet. In diesem speziellen Fall wird das Ergebnis der höheren Elektronegativität der CF_3-Gruppe zugeschrieben.

Aber allein die Tatsache der potentiellen Verfügbarkeit negativer Partialladungen läßt die Synthesen der Halogen(pentafluorthio)-acetylene sinnvoll erscheinen:

Fluor, als das elektronegativste Element, müßte dengleichen Effekt bewirken. Infolgedessen wäre ein hypothetisches $F-C\equiv C-SF_5$ stabiler als alle bisher bekannten Fluoracetylene, weil der an chronischen Elektronenmangel leidenden $\equiv C-F$ - Bindung zusätzliche Elektronendichte zufließen sollte.

Auch die übrigen Spezies dürften eine erhöhte Stabilität aufweisen. Selbst wenn der oben beschriebene Effekt nur von untergeordneter Bedeutung wäre, läge aufgrund der d-Bahnbeteiligung beider

Substituenten ein erweitertes mesomeres System vor, welches allein schon eine erhöhte Stabilität bedingen sollte.

Von Fluoracetylenen ist bekannt, daß sie durch CsF-Katalyse zu Allenen umlagern[136]:

$$F\text{-}C{\equiv}C\text{-}CF_3 \xrightarrow{CsF} F_2C{=}C{=}CF_2$$

Die Triebkraft dieser Reaktion dürfte darin zu suchen sein, daß die Bindungsverhältnisse im Allen für das Fluor angenehmer sind: Der Energieinhalt einer $F\text{-}C_{sp^2}$ - Bindung ist gegenüber der im $F\text{-}C_{sp}$ - System des $FC{\equiv}CCF_3$ bedeutend geringer[126,137], so daß Fluor diesem energetischen Zwang ausweicht. Insbesondere liegt hierin der Grund für die große Unbeständigkeit der Fluoracetylene. Gerade diese Fluorumlagerung ist im Hinblick auf $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ wichtig. Sollte es gelingen, $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ zu synthetisieren, ist ein Zugang zum bisher ebenfalls unbekannt gebliebenen $F_5S{=}C{=}CF_2$ gegeben und damit die strukturisomere Reihe

$$F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5 \longleftrightarrow F_2C{=}C{=}SF_4 \longleftrightarrow F_3C\text{-}C{\equiv}SF_3$$ [20,21]

geschlossen. Gleichzeitig ist $FC{\equiv}CSF_5$ somit eine Schlüsselverbindung zum theoretischen Verständnis der C=S-Doppel-[23-28] und C≡S-Dreifachbindung[20-22] - insofern, als der Vergleich der zu erstellenden Mikrowellen- und Elektronenbeugungsspektren dieser drei Verbindungen die Bindungsverhältnisse dieses Systems verstehen hilft.

Daneben ist noch ein weiterer Aspekt im Reaktionsverhalten des $FC{\equiv}CSF_5$ zu untersuchen: Es sollte wie alle Fluoracetylene oligomerisieren. Wegen des zu erwartenden stabilisierenden Einflusses

der SF_5-Gruppe, dürfte diese Oligomerisierung jedoch verhaltener verlaufen. Möglicherweise sind unter diesen Reaktionsprodukten jene Valenzisomere des Benzols zu entdecken, die aus Tris(pentafluorthio)benzolen nicht zugänglich sind[4,5,19].

2.3.1. Synthese durch Substitutionsreaktionen

Um durch eine Substitutionsreaktion zu Halogenacetylenen zu gelangen, sind prinzipiell zwei Wege denkbar:

1. Halogenierung verschiedenartiger Acetylide:

$$R\text{-}C{\equiv}CM + X_2 \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}X + MX$$

2. Halogenierung terminaler Acetylene:

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + MOX \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}X + MOH$$

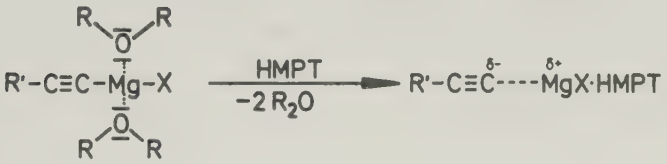
Von der Fluoralkinsynthese abgesehen, ist die erste Methode von allgemeiner Bedeutung; während die Hypohalogenit-Methode nur zur Darstellung von Bromacetylenen gut geeignet ist[138,139]. Demzufolge werden die hier beschriebenen $F_5SC{\equiv}CX$-Spezies mit X = I, Br und Cl durch Umsetzung metallierter Pentafluorthioacetylene (vgl. Kap. 2.2.) mit Halogenen synthetisiert.

2.3.1.1. 2-Iod-1-pentafluorthioethin, $I\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$

In n-Pentan suspendiertes F_5SC_2Li wird bei -90 °C mit Iod versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das entstandene $I\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ wird zunächst durch Tieftemperaturvakuumdestillation von störenden Polymeren und von LiI befreit. Nachdem nicht umgesetztes I_2 mittels Quecksilber abgetrennt wurde, wird die Reak-

tionslösung gaschromatographisch aufgetrennt. $I\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$, welches auf diese Art und Weise isoliert werden konnte, ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -52 °C. Es konnte durch spektroskopische Methoden eindeutig charakterisiert werden: Die theoretisch zu erwartende Molmasse von 277,8687 $g.mol^{-1}$ wurde durch den experimentellen Befund bestätigt: 277,8679 $g.mol^{-1}$. Die weiteren spektroskopischen Daten sind Tab. 8 zu entnehmen.

Interessanterweise wird $I\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ auch gebildet, wenn I_2 auf F_5SC_2MgI in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) einwirkt. HMPT fördert die Stabilität und Reaktivität von Grignard-Reagenzien„indem deren 'Carbenoid'-Form zugunsten einer ionischen Struktur aufgegeben wird" [140]:



Die entstehende ionische Struktur erlaubt dem leicht zu polarisierenden I_2-Molekül, sich zwischen die Kohlenstoff-Metall - Bindung zu schieben. Der Umsatz ist aber gering, weil die Rückreaktion ebenfalls begünstigt wird [140]:

$$F_5S\text{-}C{\equiv}CMgI.HMPT + I_2 \rightleftharpoons F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}I + MgI_2.HMPT$$

2.3.1.2. 2-Brom-1-pentafluorthioethin, $Br-C\equiv C-SF_5$

Analog der Darstellung von $I-C\equiv C-SF_5$ wird auch $Br-C\equiv C-SF_5$ durch Umsetzen von F_5SC_2Li und Brom synthetisiert. $Br-C\equiv C-SF_5$, das ebenso durch gaschromatographische Trennung in 10%iger Ausbeute isoliert wurde, ist gleichfalls eine farblose Flüssigkeit, deren Schmelz- und Siedepunkt zu -65 °C bzw. 59 °C ermittelt wurden. Die elementare Zusammensetzung wurde durch die massenspektrometrische Molmassenbestimmung verifiziert: gef.: 229,8820 $g.mol^{-1}$; ber.: 229,8825 $g.mol^{-1}$.
Alle weiteren, wichtigen spektroskopischen Daten sind in Tab. 8 verzeichnet.

Der Versuch, aus $C_6H_5HgC\equiv CSF_5$ und Brom $Br-C\equiv C-SF_5$ herzustellen, gelang nicht. Während die Behandlung von $C_6H_5HgC\equiv CSF_5$ mit Br_2 bei Raumtemperatur keinerlei Reaktionsprodukte erkennen ließ, entstand nach 17-stündigem Erhitzen auf 80 °C ein weißer Festkörper. Aus der F-19-Resonanz war zu erkennen, daß $C_6H_5HgC\equiv CSF_5$ vollständig umgesetzt worden war: Die acetylenartige AB_4-Anordnung war zugunsten einer aliphatischen, olefinischen oder aromatischen verschwunden: δ_A = 76,92 ppm, δ_B = 64,17 ppm und J_{AB} = 153,8 Hz.
Dem Massenspektrum dieses flüchtigen, weißen Feststoffes ist zu entnehmen, daß es sich um $SF_5CBr=CBr_2$ handeln muß. Der Molpeak bei m/e = 388 entspricht der Summenformel $^{79}Br_3C_2F_5S$ und zeigt eine Verteilung, die für drei Bromatome typisch ist. Zusammen mit dem Syntheseweg ist daraus ersichtlich, daß nur $SF_5CBr=CBr_2$ vorliegen kann.
Die für die Bildung von $Br-C\equiv C-SF_5$ benötigte Brommenge wurde nach

folgender Gleichung berechnet:

$$C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5 + 2\ Br_2 \longrightarrow BrC{\equiv}CSF_5 + C_6H_5Br + HgBr_2$$

Tatsächlich verläuft die Reaktion aber gemäß

$$C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5HgBr + [BrC{\equiv}CSF_5]$$

$$[BrC{\equiv}CSF_5] + Br_2 \longrightarrow SF_5CBr{=}CBr_2 \quad .$$

Dieser Mechanismus steht im Einklang mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, welches ein Singulett bei δ = 7,4 ppm aufweist, das dem C_6H_5HgBr zugeordnet werden muß.
Der Versuch wurde nicht wiederholt, da Br-C≡C-SF_5 inzwischen auf einem anderen Weg synthetisiert wurde.

2.3.1.3. 2-Chlor-1-pentafluorthioethin, Cl-C≡C-SF_5

Cl-C≡C-SF_5 wird in 23%iger Ausbeute aus den gaschromatographisch aufgetrennten Reaktionsprodukten zwischen F_5SC_2Li und Cl_2 in n-Pentan isoliert. Wie seine Brom- und Iodhomologen ist auch $ClC{\equiv}CSF_5$ eine farblose Flüssigkeit, die bei -69 °C erstarrt und einen Siedepunkt von 45 °C besitzt.
Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind Tab. 8 zu entnehmen. Zusammen mit der experimentell ermittelten Molmasse von 185,9329 g.mol^{-1} (ber.: 185,9330 g.mol^{-1}) ist Cl-C≡C-SF_5 damit eindeutig als solches nachgewiesen.

Tabelle 8:
Wichtige NMR- und IR-Daten der Halogen(pentafluorthio)acetylene, $F_5S\text{-}C^1{\equiv}C^2\text{-}X$. Zum Vergleich ist die Stammverbindung, $HC{\equiv}CSF_5$ mitaufgeführt.

X =	H	Cl	Br	I
NMR:				
^{19}F: δ_A (ppm)	72,04	72,36	73,18	74,82
δ_B (ppm)	79,68	82,62	82,38	82,30
J_{AB} (Hz)	145,7	148,5	148,1	147,3
^{13}C: $\delta_{C(1)}$ (ppm)	87,1	71,25	80,00	93,82
$\delta_{C(2)}$ (ppm)	68,8	65,13	46,40	6,52
$J_{F(A)C(1)}$ (Hz)	4,5	4,9	5,0	6,1
$J_{F(B)C(1)}$ (Hz)	43,4	44,6	43,0	40,3
$J_{F(B)C(2)}$ (Hz)	8,5	8,6	8,5	8,6
IR:				
$\nu_{(C{\equiv}C)}$ (cm^{-1})	2142	2230	2210	2183

Acetylenisch gebundene SF_5-Gruppen stellen insofern eine Besonderheit dar, als sie anhand ihres AB_4-Spektrums sehr leicht identifiziert werden können:
Ihr B_4-Teil ist tieffeldverschoben gegen den A-Teil; und das so extrem, daß keine Überlagerung stattfindet (Abb.7).

Wenn man ein AB_4-Spektrum einer aromatisch, olefinisch oder aliphatisch gebundenen SF_5-Gruppe (Abb.1 - s.S.5) danebenhält, erkennt man, daß die Abfolge von A- und B_4-Teil spiegelsymmetrisch zur acetylenischen SF_5-Gruppe angeordnet ist: Zum jeweiligen B_4-Teil korrespondiert ein tieffeldverschobener A-Teil.

Die Ursache der extremen Tieffeldverschiebung der B_4-Atome in $SF_5C{\equiv}C$-Spezies besteht wahrscheinlich in der magnetischen Anisotropie der $C{\equiv}C$-Dreifachbindung, also infolge einer Wechselwirkung des Ringstromes im π-System des Acetylens mit den Basis-Fluoratomen der SF_5-Gruppe. Die äquatorialen Fluoratome werden von diesem induzierten Magnetfeld so stark beeinflußt, daß sie entschirmt werden, was eine paramagnetische Verschiebung zur Folge hat.
Demgegenüber bleibt das apicale Fluoratom der SF_5-Gruppe weitgehend unbeeinflußt und erscheint relativ gesehen zu hohem Feld hin verschoben; möglicherweise findet jedoch kaum eine Verschiebung statt.

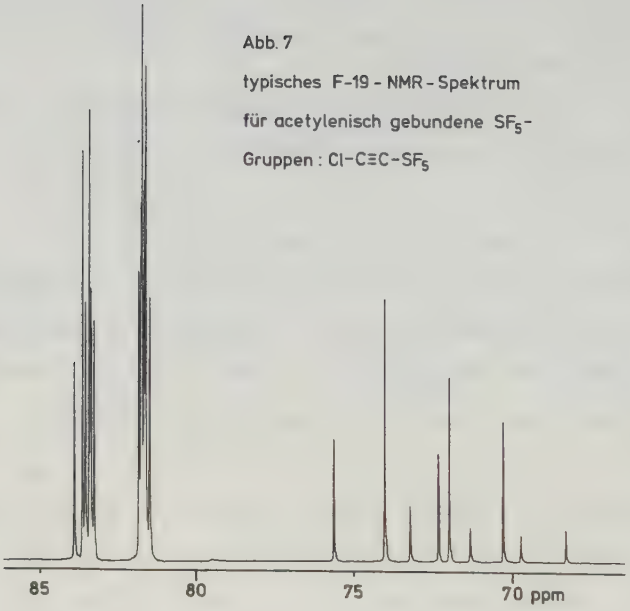


Abb. 7
typisches F-19 - NMR - Spektrum
für acetylenisch gebundene SF_5-
Gruppen : Cl-C≡C-SF_5

Daß die drei oben beschriebenen Verbindungen nur in relativ geringer Ausbeute isoliert werden konnten, hat zwei Ursachen:

1. Sie wurden zu einem Zeitpunkt synthetisiert, als die optimalen Reaktionsbedingungen zur Herstellung von F_5SC_2Li (vgl. Kap. 2.2.1.) noch unbekannt waren.
   BrC≡CSF_5, welches zur Darstellung von $SF_5CBr{=}CBrF$ (s. Kap. 2.3.2.3.) in größeren Mengen benutzt wurde, bildete sich in nahezu 100%igem Umsatz bei diffusionskontrollierter Reaktionsführung. Im ^{19}F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde HC≡CSF_5 nur in Spuren sichtbar.
2. Ein nicht unerheblicher Teil der Halogen(pentafluorthio)acetylene zersetzte sich während des Verdampfungsvorganges der gaschromatographischen Trennung, d.h. bei Temperaturen ≥150 °C.

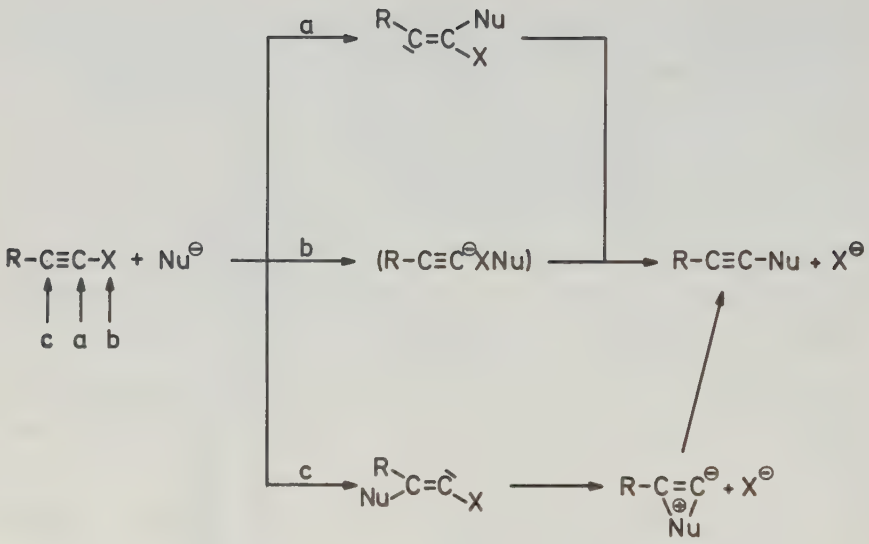
Die dabei entstehenden polymeren Zersetzungsprodukte schlugen sich auf dem Säulenfüllmaterial nieder und mußten mühsam entfernt werden, da sie eine verstopfende Wirkung ausübten.

Alle drei X-C≡CSF_5 wurden nach ihrer Isolierung in Ampullen eingeschmolzen und bei Raumtemperatur gelagert. Auf diese Weise können sie wochenlang ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Offenbar ist IC≡CSF_5 die instabilste Verbindung dieser homologen Reihe, da sie sich nach ca. 12 Wochen zu zersetzen begann. Die Natur der Zersetzungsprodukte konnte jedoch nicht ermittelt werden.
Bei keinem dieser Halogenacetylene wurde eine explosive Zersetzung oder eine spontane Entflammbarkeit bei der Berührung mit Sauerstoff beobachtet. Die Ursache dieser relativen Stabilität dürfte somit auf den Einfluß der SF_5-Gruppe zurückzuführen sein; wie es in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits ausgeführt wurde.

2.3.1.4. Versuche zur Darstellung von F-C≡C-SF_5

2.3.1.4.1. Versuche zur Darstellung von F-C≡C-SF_5 aus I-C≡C-SF_5

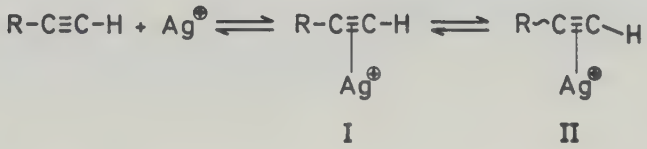
Das Verhalten von Halogenacetylenen in nucleophilen Substitutionsreaktionen ist gut - aber nicht umfassend - untersucht[126, 141-150]. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß Halogenalkine „triphile" Moleküle[141] sind, daß also - abgesehen von Dimerisierungen - drei unterschiedliche Möglichkeiten bestehen, das Halogen nucleophil zu substituieren:



Für alle drei Reaktionswege sind Beispiele bekannt. So verläuft die Substitution nach Mechanismus a, wenn X = F ist[126,148] und wenn aktivierende Substituenten wie in NC-C≡C-X[151] vorliegen. Weg b wird bei der Darstellung von R-C≡C-X mittels Hypohalogenit diskutiert, während c für alle übrigen Substitutionen verantwortlich sein soll[126,149,150].

Bei der Betrachtung dieser Mechanismen fällt auf, daß sie alle die Umwandlung eines Halogens in eine andere funktionelle Gruppe beschreiben; nicht aber die Substitution eines Halogens durch ein anderes. Insbesondere über Reaktionen, RC≡C-X (X = Cl, Br, I) in RC≡C-F umzuwandeln, ist bisher nichts veröffentlicht worden.

Die folgenden Versuche wurden angeregt durch die Arbeiten von G. S. LEWANDOS et al., die von einer Aktivierung der C_{sp}-H - Bindung durch Koordination von Ag^+ an die C≡C-Dreifachbindung berichten[152]:



Infolge des zusätzlichen Elektronenzuges durch das koordinierte Silber-Ion wird die C-H - Bindung geschwächt. Der resultierende Komplex II weist dadurch Anzeichen eines aktivierten Acetylens auf, z.B. ist der C≡C-H - Bindungswinkel <180°.

Halogenliganden in $F_5SC{\equiv}C$-X sollten somit durch Fluorid-Ionen - gemäß Mechanismus a - substituiert werden können; sofern Halogen(pentafluorthio)acetylene Silberkomplexe bilden, die die C-X - Bindung lockern.
In einem Versuchsansatz wurden Ag_2CO_3 und CsF in Methanol suspendiert und zusammen mit $IC{\equiv}CSF_5$ 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktion setzte erst ein, als die Temperatur auf 60 °C erhöht wurde. Nur bildete sich kein $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$. Vielmehr trat eine Addition an die C≡C-Dreifachbindung ein[153], wie eine an olefinischen oder aliphatischen Kohlenstoffatomen gebundene SF_5-Gruppe durch ihr AB_4-Spektrum bewies.
Auch die direkte Einwirkung von AgF, AgF_2 und HgF_2 auf $IC{\equiv}CSF_5$ bzw. $BrC{\equiv}CSF_5$ blieb ohne verwertbares Resultat. AgF beispielsweise reagiert leichter mit Glas als mit $IC{\equiv}CSF_5$, wenn letzteres

bei 220 °C über AgF geleitet wird. Ein IR-Spektrum der aufgefangenen Reaktionsprodukte zeigte große Mengen SiF_4 und außerdem $IC{\equiv}CSF_5$, nicht aber Reaktions- oder Zersetzungsprodukte desselben. Mit AgF_2 beginnt die Zersetzung des Acetylens bei 50 °C: im ^{19}F-NMR-Spektrum sind Signale im $F_{(C)}$-Bereich zu erkennen, die eine Fluorierung des Alkins nahelegen.

Eine Reaktion in Gegenwart von HgF_2 wurde ebensowenig beobachtet, wie eine Einwirkung von CsF auf $IC{\equiv}CSF_5$ Veränderungen zeigte. Wie bei der Reaktion in Gegenwart von Ag_2CO_3 erfolgte allerdings eine Addition an die Acetylenbindung, wenn CsF 10 Stunden mit $IC{\equiv}CSF_5$ in HMPT gerührt wurde.

Diese experimentellen Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß Silberkomplexe nicht entstehen; wenigstens aber, daß keine Substitution stattfindet - sondern allenfalls Zersetzung.

2.3.1.4.2. Versuche zur Darstellung von $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ aus $F_5S\text{-}C{\equiv}CMgI$

Wird eine Suspension von $F_5SC{\equiv}CMgI$ in Diethylether bei tiefen Temperaturen mit Xenondifluorid umgesetzt, läßt eine braune Verfärbung, die bei etwa -80 °C auftritt, vermuten, daß eine Reaktion erfolgt. Gewöhnlich ist eine tiefbraun gefärbte Reaktionslösung ein Zeichen beginnender Zersetzung. Bei dieser Umsetzung jedoch handelte es sich um eine klare, braungefärbte Lösung; nicht um eine undurchsichtige braune Suspension. Tatsächlich konnte aus der aufgearbeiteten Reaktionslösung ein Produkt isoliert werden, welches zunächst überraschte: $I\text{-}C{\equiv}CSF_5$.

Dadurch, daß nur $IC{\equiv}CSF_5$ entsteht und kein Gemisch aus $FC{\equiv}CSF_5$ und $IC{\equiv}CSF_5$, verhält sich Xenondifluorid anders als Chlor. Wird das Oxidationsmittel Chlor mit Grignard-Reagenzien vom Typ RMgX

(X = Br, I) umgesetzt, entsteht immer ein Gemisch aus RCl und RX[154-156].

Das Ergebnis der Umsetzung mit XeF_2 ist nur so zu interpretieren, daß sich über einen komplizierten Mechanismus das sehr stabile MgF_2 bildet*, welches in der Gesamtreaktion

$$F_5S\text{-}C{\equiv}CMgI + XeF_2 \longrightarrow F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}I + Xe + MgF_2$$

als treibende Kraft anzusehen ist.

Bei einer analogen Reaktion mit $F_5SC{\equiv}CMgCl$ entsteht gleichfalls $F_5SC{\equiv}CCl$, allerdings in geringer Ausbeute: Die Reaktion wurde in Tetrahydrofuran ausgeführt, dessen relativ hohe Basizität die Bildung von $F_5SC{\equiv}CMgCl$ stark beeinträchtigte (vgl. Kap. 2.2.2.).

Auch beim Umsatz von $F_5SC{\equiv}CMgI$ mit Perchlorylfluorid, ClO_3F, erwiesen sich dessen Oxidationsvermögen einerseits und die Bildungstendenz von MgF_2 andererseits als so groß, daß nur $IC{\equiv}CSF_5$ als Reaktionsprodukt isoliert werden konnte.

2.3.1.4.3. Versuche zur Darstellung von $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ aus $F_5S\text{-}C{\equiv}CLi$

Lithiumorganische Verbindungen haben gegenüber den Grignard-Reagenzien den Vorteil, daß sie nur ein Äquivalent Fluor verbrauchen, um LiF zu bilden. Bei Reaktionen mit XeF_2 und F_2 sollte somit

---

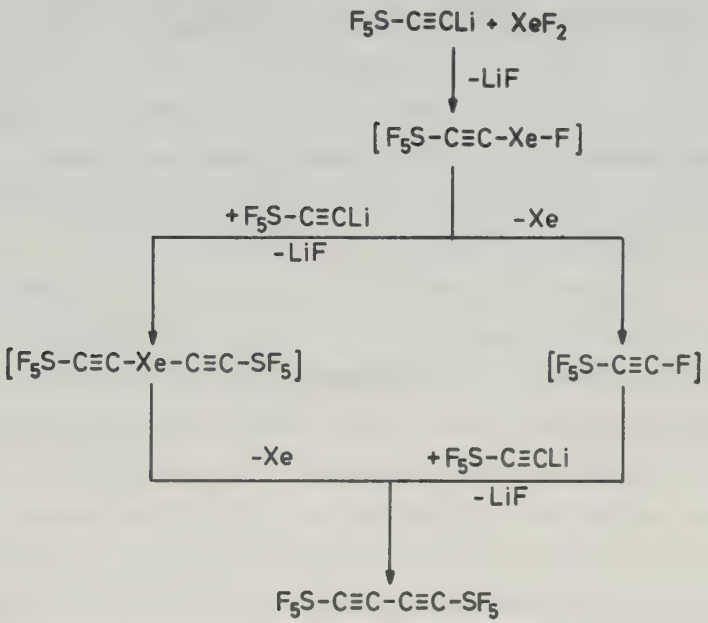
* Die Standardbildungsenthalpie von MgF_2 (s) beträgt -263,5 kcal.g^{-1}.mol^{-1}. Damit ist MgF_2 um etwa 200 kcal.g^{-1}.mol^{-1} stabiler als MgI_2 (s) mit -86,0 kcal.g^{-1}.mol^{-1} [157].

jeweils ein Äquivalent übrig bleiben, um mit dem Restmolekül zu reagieren.

Diesem Anspruch steht die Tatsache entgegen, daß Fluoracetylene noch niemals durch Fluorierung von lithiumorganischen Reagenzien synthetisiert wurden[126]. Andererseits konnte LiC≡C-F - als relativ stabiles Molekül - in der Reaktionslösung von F-C≡C-H und RLi infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden[148], so daß die Route über die Substitution an der C≡C-Dreifachbindung nicht auszuschließen ist.

Die Reaktion zwischen $F_5SC{\equiv}CLi$ und XeF_2 läuft erkennbar erst ab -20 °C ab, da sich bei dieser Temperatur die Lösung verfärbt und eine sehr schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach dem Reaktionsende werden die Produkte durch Tieftemperaturvakuumdestillation vom schwarzgefärbten, festen Rückstand getrennt und weiter fraktioniert. Dabei wird ein Öl von viskoser Konsistenz isoliert, welches bei Lichteinwirkung rasch dunkler wird, nachdem es in frisch kondensiertem Zustand farblos anfällt.
Das Öl verursacht ein für F_5S-C≡C-Y-Spezies typisches AB_4-Spektrum: δ_A = 68,66 ppm, δ_B = 81,72 ppm und J_{AB} = 160,7 Hz. Diese Werte trafen aber zunächst auf keine bekannte Verbindung zu. Im IR-Spektrum liegt die Frequenz der C≡C-Streckschwingung bei 2180 cm^{-1}, so daß die Vermutung nahelag, es handele sich um das bereits bekannte Bis(pentafluorthio)diacetylen, F_5S-C≡C-C≡C-SF_5[158], was sich nach Auswertung eines Massenspektrogramms bestätigte: Ein intensiver Molpeak von m/e = 302 sowie die weitere Fragmentierung korrelieren mit den veröffentlichten Werten.

Für die Bildung von $F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ ist folgendes Schema denkbar:



Von den drei möglichen Intermediären in dieser Reaktionskaskade wurde keines nachgewiesen: Weder konnte eine ^{129}Xe-Resonanz aufgezeichnet werden, noch erlaubte die ^{19}F-Resonanz bei unterschiedlichen tiefen Temperaturen auf die Existenz von intermediärem $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$ zu schließen.

Bei inverser Reaktionsführung zersetzt sich $F_5SC{\equiv}CLi$ spontan: Wird es zu einer Lösung von XeF_2 in Acetonitril getropft, setzt eine heftige Gasentwicklung ein und die Reaktionslösung färbt sich braunschwarz. Im $F_{(S)}$-Bereich der ^{19}F-Resonanz werden anschließend nur Spuren von $F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ erkannt.

Auch wenn elementares Fluor auf $F_5SC{\equiv}CLi$ einwirkt, bildet sich vornehmlich ein schwarzes Reaktionsprodukt, aus welchem geringe Mengen $F_5SC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}CSF_5$ isoliert werden können:
Da $F_5SC{\equiv}CLi$ nicht in fluorresistenten Lösungsmitteln hergestellt werden kann, muß es in ein F_2-gesättigtes Medium eingetragen werden. Das Verfahren ist einfach, aber in bezug auf seinen Ausgang ungewiß: Ein geeignetes Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff oder Perfluor-n-hexan wird mit Fluor gesättigt und auf -196 °C abgekühlt. Hierüber wird - unter Ausschluß von Feuchtigkeit - die möglichst kalte Suspension von $F_5SC{\equiv}CLi$ in Diethylether oder n-Pentan geschichtet. Anschließend erwärmt sich das System langsam, wobei zunächst n-Pentan (oder Diethylether) schmilzt und somit $F_5SC{\equiv}CLi$ freisetzt, welches mit leichter verfügbarem Fluor rascher reagiert als mit dem noch zu kalten Lösungsmittel. Doch bereits im Stadium des Schmelzens bilden sich jene schwarzen, die Zersetzung anzeigenden, polymeren Partikel; so daß auch die Reaktion mit elementarem Fluor - abgesehen von geringen Mengen $F_5SC{\equiv}CC{\equiv}CSF_5$ - erfolglos blieb.

Über oxidative Dimerisierungen lithiierter Acetylene, die zudem nur in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden, ist nur wenig bekannt[159,160]. Nur in einem Fall berichten M. SCHLOSSER et al. von einer oxidativen Dimerisierung: Bei dem Versuch, Lithiumphenylacetylid mit Perchlorylfluorid in $C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}F$ zu überführen, entsteht Diphenylbutadiin[161]:

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}CLi \xrightarrow[-LiF]{ClO_3F} [C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}F] \xrightarrow[-LiF]{LiC{\equiv}CC_6H_5} C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5$$

Die oben aufgeführten Ergebnisse suggerieren auch hier - in Analogie zur Reaktion von XeF_2 mit $F_5SC{\equiv}CMgI$ (vgl. vorstehendes Kap.) - daß als Triebkraft der Reaktion die LiF-Bildung in Erscheinung tritt.

2.3.1.4.4. Versuche zur Darstellung von $F\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$ aus SF_5-substituierten Alkinen mit fluoraffinen Abgangsgruppen

$C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$, das in Diethylether zusammen mit XeF_2 gerührt wird, könnte unter HgF_2-Bildung zu $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$ reagieren. Nach 3 Stunden ist jedoch bereits eine Fluoraddition unter Zerstörung der SF_5-Einheit zu erkennen, ohne daß Hinweise auf $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$ vorliegen. Somit ist $C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$ als Ausgangsverbindung für $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$ nicht zu gebrauchen.

Vielversprechender erscheint in diesem Zusammenhang schon $F_5SC{\equiv}C\text{-}SiMe_3$. Die Trimethylsilyl-Gruppe findet als Schutzgruppe für empfindliche Moleküle - so für terminale Alkine - weite Verbreitung[162,163]. Die Abspaltung von $(CH_3)_3SiF$, bei der 807 $kJ.mol^{-1}$ für die Si-F - Bindung freiwerden[164], wird als fluoridinduzierte Reaktion anschließend genutzt, um das Zielmolekül zu synthetisieren und ist somit für die Synthese von $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$ von Bedeutung[130, 165,166].

Allerdings reagiert in Perfluorbutansulfonylfluorid, $C_4F_9SO_2F$, gelöstes $F_5SC{\equiv}CSiMe_3$ nicht mit XeF_2. Erst Zusatz von CsF führt zu einem Abbau von nicht weiter identifizierten fluorierten Kohlenstoffverbindungen. Das gleiche Resultat liefert mit Argon verdünntes, elementares Fluor.

$Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$ wurde unlängst von D.M. LEMAL als Synthon für $F-C\equiv C-F$ postuliert[167], so daß das aufgrund dieser Aussage synthetisierte $F_5SC\equiv CSnMe_3$ (vgl. Kap. 2.2.3.2.) fluoriert wurde: Die Reaktion mit XeF_2 lieferte neben einer Spur $F_5SC\equiv CC\equiv CSF_5$ nur polymere Abbauprodukte. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Reaktion mit verdünntem, elementarem Fluor, so daß wegen der Identifizierung von $F_5SC\equiv CC\equiv CSF_5$ auf ein intermediäres Auftreten von $F-C\equiv CSF_5$ geschlossen werden darf.

Wie die Versuche gezeigt haben, ist $F-C\equiv CSF_5$ durch Substitutionsreaktionen nicht zugänglich. Ohne es jemals nachgewiesen zu haben, ist offensichtlich aber zu postulieren, daß $F-C\equiv CSF_5$ in situ erzeugt wird, da andernfalls die Bildung von $F_5S-C\equiv C-C\equiv C-SF_5$ nicht vernünftig erklärt werden kann:

$$F_5S-C\equiv CM \xrightarrow[-MF]{+F_2} F_5S-C\equiv C-F \xrightarrow[-MF]{+F_5SC\equiv CM} F_5S-C\equiv C-C\equiv C-SF_5$$

D.h. intermediäres $F-C\equiv CSF_5$ ist unter den gewählten Bedingungen so reaktiv, daß es sofort weiter reagiert. Als Triebkraft dieser Reaktionen dürfte die Bildung der jeweiligen Metallfluoride anzusehen sein.

2.3.2. Versuche zur Synthese von $F-C\equiv C-SF_5$ durch Eliminierungsreaktionen

Alle bisher bekannten Fluoralkine werden durch Eliminierungsreaktionen hergestellt[4,18,19,126,148,168-175]. Daß es sich dennoch nur um sehr wenige handelt, hat mehrere Ursachen:
Es bereitet Schwierigkeiten, geeignete Ausgangsverbindungen zu synthetisieren. Selbst wenn eine sinnvoll erscheinende Ausgangs-

verbindung zur Verfügung steht, bedeutet die anschließende Eliminierungsreaktion nicht, daß auch ein Fluoralkin entsteht. Häufig ist es für das betreffende Molekül günstiger, eine Nebenreaktion - in bezug auf die RC≡C-F-Darstellung - einzugehen, weil diese Eliminierungen im allgemeinen endproduktkontrolliert, d.h. unter Bildung der stabilsten Endprodukte ablaufen. So ist z.B. $LiCF=CCl_2$ relativ stabil, da das Fluoratom in diesem Molekül sp^2-gebunden vorliegt[126]. LiCl-Abspaltung würde die Bildung von F-C≡C-Cl bedeuten; also zur energiereichen $F-C_{sp}$ - Bindung führen. Das erfolgt jedoch nicht, da für $LiCF=CCl_2$ bessere Stabilisierungsmöglichkeiten offen stehen:

1. LiF-Abspaltung; führt zu polymeren Endprodukten
2. F-Substitution durch weitere Base; führt zu Chloralkinen

Weiterhin sind zur Synthese von Fluoracetylenen zumeist drastische Bedingungen notwendig; offenbar, weil die zur Ausbildung der $F-C_{sp}$ - Bindung notwendige Energie aufgebracht werden muß. Das bedeutet, daß das Ausgangsprodukt diese Reaktionsparameter ohne Zersetzung überleben muß, um zum Fluoralkin zu gelangen[126].

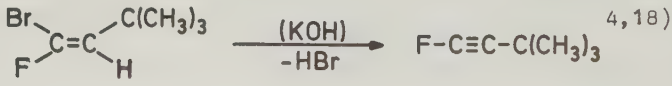
Obwohl Fluoralkinsynthesen unter Verwendung von lithiumorganischen Reagenzien ausgeschlossen sein sollten[126,148], sprechen dennoch zwei Gründe dafür, sie zu versuchen:

1. Der bereits in Kap. 2.3.1.4.3. erwähnte Hinweis, daß F-C≡CLi in Organolithiumverbindungen enthaltenden Lösungen nachgewiesen wurde.
2. Die gelungene Darstellung von H-C≡C-F aus $CF_2=CH_2$[176]. Allerdings wurde das gebildete H-C≡C-F abgefangen, um hieraus weitere Acetylene zu synthetisieren.

Überhaupt sind Berichte bekannt, wonach Fluoralkine als Intermediäre entstehen, um dann allerdings wegen ihrer großen Reaktivität weiter zu reagieren[161,177,178].

2.3.2.1. Versuche zur Synthese von $F-C\equiv C-SF_5$ aus 2-Chlor-2-fluor-1-(pentafluorthio)ethen, $SF_5CH=CClF$

Angeregt durch die Synthese von 2-tert.-Butyl-1-fluorethin gemäß



[4,18]

sollte versucht werden, $F-C\equiv CSF_5$ aus vergleichbaren Olefinen zu synthetisieren. Nachdem bekannt geworden war, daß $SF_5CH=CF_2$ weiterer HF-Eliminierung widersteht, lag es nahe, über HCl-Abspaltung aus einem geeigneten Olefin, zu $F-C\equiv CSF_5$ zu gelangen. (Das HF-Additionsprodukt von $SF_5CH=CF_2$, $SF_5CH_2CF_3$[179], reagiert mit KOH eben nur über $F_4S=CH-CF_3$ zu $F_3S\equiv C-CF_3$, als daß es versucht, über $SF_5CH=CF_2$ zum $F-C\equiv CSF_5$ zu gelangen[21,180].)

Ein solches Olefin könnte $SF_5CH=CClF$ sein. Es bildet sich leicht, wenn K_2CO_3 auf $SF_5CH_2CCl_2F$ in Cyclohexanon bei 80 °C einwirkt. $SF_5CH_2CCl_2F$ wiederum ist aus der photochemischen Addition von $SClF_5$ an $CH_2=CClF$ in 47%iger Ausbeute erhältlich.
Aus dem Reaktionsweg wird ersichtlich, daß die $SF_5CH=CClF$-Bildung über einen stereospezifischen E 2-Mechanismus verläuft[181], daß Chlor und Wasserstoff demzufolge cis-ständig angeordnet sind. Eindeutig belegt wird diese Struktur durch die vicinale $^1H,^{19}F$-

Kopplungskonstante von 22 Hz: Dieser Wert ist typisch für transständige $^{1}H,^{19}F$-Kopplungen; bei cis-ständiger Anordnung ergäbe sich ein Wert von ≤ 8 Hz[182]. Möglicherweise gereicht diese cis-Anordnung der nachfolgenden Eliminierung mit festem KOH zum Nachteil, da keine Reaktion festgestellt werden konnte; unabhängig davon, ob $SF_5CH{=}CClF$ über KOH geleitet wurde oder ob beide in einen geschlossenen Kolben gesperrt wurden.

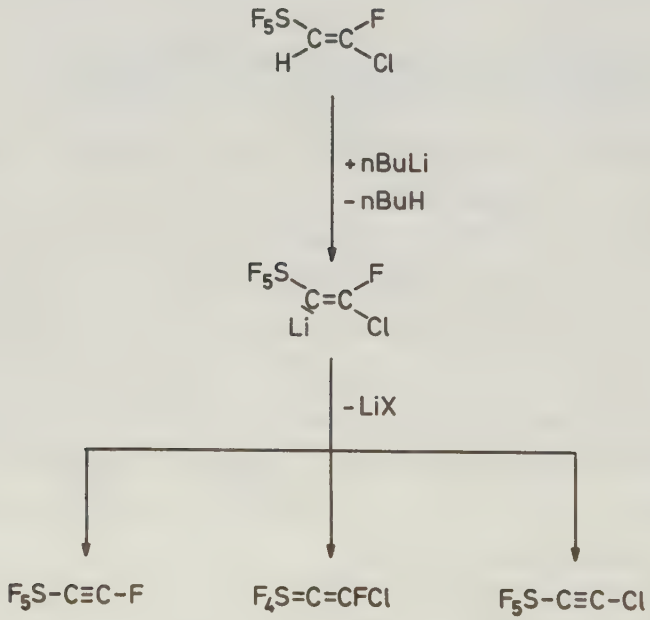
Mit ethanolischer KOH reagiert $SF_5CH{=}CClF$ bereits bei -30 °C. Das entstehende, angenehm riechende Produkt wird durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation isoliert. Sein AB_4-Spektrum weist aber nicht auf eine acetylengebundene SF_5-Gruppe hin: δ_A = 79,47 ppm, δ_B = 69,76 ppm, J_{AB} = 148,1 Hz. Ebensowenig ist eine $F_{(C)}$-Resonanz erkennbar. Dafür zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum neben einem Quintett bei δ = 4,41 ppm (2H) die für Ethylgruppen typische Anordnung: δ = 4,18 ppm (2H,Q); δ = 1,11 ppm (3H,T). Zusammen mit dem Massenspektrum, aus welchem die bestimmte Molmasse von 214,0083 $g.mol^{-1}$ (entsprechend $C_4H_7F_5O_2S$) hervorgeht, beweisen die NMR-Daten, daß $SF_5CH_2COOCH_2CH_3$ durch nucleophile Substitution der vinylisch gebundenen Halogene entstanden ist:

$$SF_5CH{=}CClF \xrightarrow[EtOH]{KOH} SF_5CH_2COOCH_2CH_3$$

Eine weitgehende syn-Eliminierung erfolgt, wenn ein nicht oder schwach dissoziierend wirkendes Lösungsmittel vorliegt und wenn die angreifende Base raumfüllend ist[163,181]. Beide Bedingungen sind bei der Reaktion von $SF_5CH{=}CClF$ mit Kalium-tert.-butylat in CH_2Cl_2 erfüllt: Aus dem ^{19}F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ersichtlich, daß neben nicht umgesetzten $SF_5CH{=}CClF$ ein Molekül

mit acetylenartig gebundener SF_5-Gruppe vorliegt; jedoch kein $F\text{-}C{\equiv}CSF_5$, da im $F_{(C)}$-Bereich nur die Resonanzlinien der Ausgangsverbindung erkennbar sind. Der Vergleich mit bekannten Spektren ergibt, daß es sich um $Cl\text{-}C{\equiv}CSF_5$ handelt.

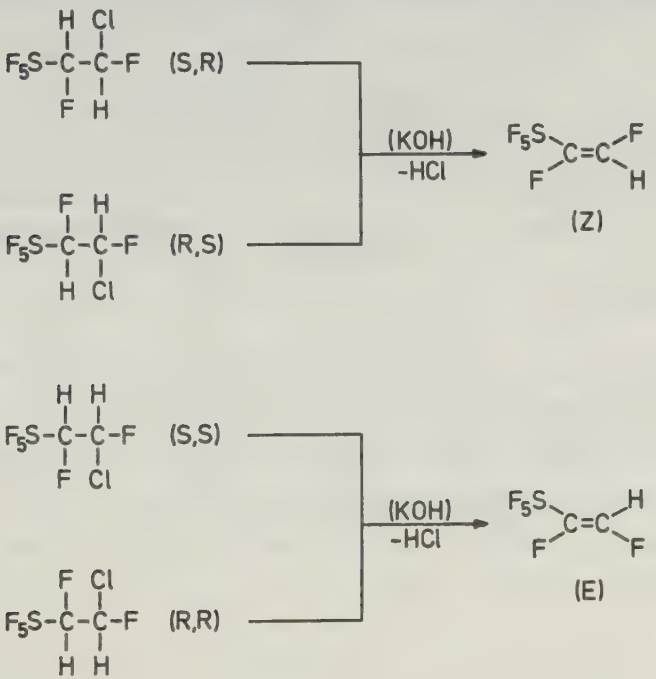
Als letztes wurde versucht, $SF_5CH{=}CClF$ mit n-Butyllithium umzusetzen:



Wie das Schema verdeutlicht, könnte sich das bei nucleophilem Angriff am α-Kohlenstoff bildende Lithiumsalz auf drei unterschiedlichen Wegen stabilisieren. Allerdings konnte keines der drei postulierten Moleküle in einem entsprechenden Ansatz nachgewiesen werden. Es erfolgte vollständiger Umsatz zu polymeren Produkten.

2.3.2.2. Versuche zur Synthese von $F-C\equiv C-SF_5$ aus 1,2-Difluor-1-(pentafluorthio)ethen, $SF_5CF=CHF$

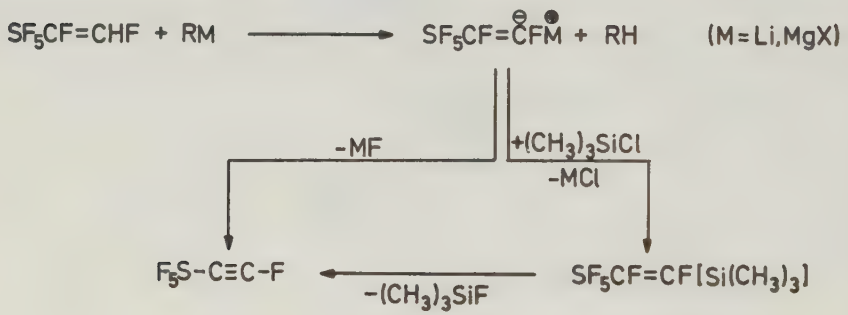
Nach den Mißerfolgen mit $SF_5CH=CClF$, sollte versucht werden, ein geeignetes Olefin mit β-ständigem Wasserstoff zu synthetisieren: 1,2-Difluorethen, CHF=CHF, addiert $SClF_5$ photochemisch, wobei $SF_5CHF-CHClF$ als Gemisch von vier Stereoisomeren entsteht. Dieses Isomerengemisch wird auf einen großen Überschuß von festem KOH kondensiert und leicht erwärmt. In 95%iger Ausbeute resultieren daraus E- und Z-1,2-Difluor-1-(pentafluorthio)ethen:



Die E- und Z-Isomeren werden nicht weiter aufgetrennt. Der Nachweis, daß es sich tatsächlich um $SF_5CF=CHF$ handelt, wird massenspektrometrisch geführt: Die Molmassenbestimmung ergab 189,9691

$g.mol^{-1}$ bei berechneten 189,9687 $g.mol^{-1}$.

Da die Einwirkung von KOH nicht zu $F-C\equiv CSF_5$ führte, wird versucht, durch Grignardierung bzw. Lithiierung das β-Wasserstoffatom zu substituieren, so daß durch MgFX- bzw. LiF-Abspaltung $F-C\equiv CSF_5$ resultiert. Sollte dieser Reaktionsweg nicht beschritten werden, könnte über Silylierung die Abspaltung von $(CH_3)_3SiF$ möglicherweise das gesuchte Acetylen ergeben:



Doch weder fand mit CH_3MgI noch mit $n-C_4H_9Li$ eine erkennbare Reaktion statt. Während die Lösung aus $SF_5CF=CHF$ in etherischem CH_3MgI völlig farblos blieb, war bei der Reaktion mit $n-C_4H_9Li$ ein schwacher Gelbschimmer zu erkennen. Allerdings konnte in der ^{19}F-NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktion keine Veränderung eines Signals beobachtet werden.

Aus den Metallierungsversuchen von $SF_5CH=CClF$ und $SF_5CF=CHF$ zeigte sich, daß α-ständige Wasserstoffatome substituiert werden können, β-ständige aber nicht reaktiv genug sind. Im Falle von $SF_5CH=CClF$ scheint eine LiF-Abstraktion in Richtung zur SF_5-Gruppe vorzuliegen, die gleichzeitig SF_4 freisetzt und das Restmolekül zur

Polymerisation veranlaßt. Denkbar ist aber auch die intermediäre Bildung von $F\text{-}C\equiv CSF_5$ - welches spontan weiterreagiert. Dagegen spricht jedoch, daß hier kein $F_5S\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv C\text{-}SF_5$ nachgewiesen werden konnte.

Beide Versuche beweisen aber gleichzeitig, daß eine HF-bzw. HCl-Eliminierung nicht zu dem gewünschten Erfolg führt. Möglicherweise kann über Halogeneliminierungen aus $SF_5CX{=}CFY$-Spezies leichter zu $F\text{-}C\equiv CSF_5$ gelangt werden.

2.3.2.3. Versuche zur Synthese von $F\text{-}C\equiv C\text{-}SF_5$ aus 1,2-Dihalogen-2-fluor-1-(pentafluorthio)ethenen, $SF_5CX{=}CFY$

Das Unternehmen, geeignete $SF_5CX{=}CFY$-Spezies zu synthetisieren, gestaltete sich zunächst sehr unerfreulich. Folgende, unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Syntheseversuche mißlangen:

1.) $SF_5CH{=}CClF \xrightarrow[h\nu,\Delta]{Br_2} SF_5CH{=}CClF,\ SBrF_5,\ CHBr_2CBrClF$ u.a.

$\xrightarrow[h\nu,\Delta]{BrCl} SF_5CH{=}CClF,\ SBrF_5,\ SClF_5$ u.a.

$\xrightarrow[h\nu,\Delta]{ICl} SF_5CH{=}CClF,\ SClF_5,\ SOF_2,\ SiF_4$ u.a.

$\xrightarrow[h\nu,\Delta]{Cl_2} SF_5CH{=}CClF,\ SClF_5,\ CFCl_2CHCl_2$ u.a.

2.) $CHCl{=}CCl_2 + SClF_5 \xrightarrow{R^\bullet,\Delta,h\nu} //$

3.) $CHCl{=}CClF + SClF_5 \xrightarrow{R^\bullet,\Delta,h\nu} //$

4.) Die Addition von $SClF_5$ an 1,2-Dichlor-1,2-difluorethen führte dann zum Additionsprodukt, wenn sie in der Gasphase mit UV-Strahlung von λ = 254 nm durchgeführt wurde:

$$CFCl{=}CFCl + SClF_5 \xrightarrow{\lambda = 254\ nm} SF_5CClF\text{-}CCl_2F \quad (33\ \%)$$

Versuche, $SF_5CClF\text{-}CCl_2F$ unter Chlorabspaltung in $SF_5CF{=}CClF$ zu überführen, scheiterten:

$$SF_5CClF\text{-}CCl_2F \xrightarrow[EtOH]{Zn} \not\rightarrow \quad RT\ldots 78\ ^{o}C$$

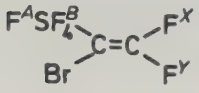
$$\xrightarrow[Diglyme]{Zn} \not\rightarrow \quad RT\ldots 162\ ^{o}C$$

$$\xrightarrow[Diglyme]{Mg} \not\rightarrow$$

$$\xrightarrow[Et_2O]{Na/Hg} \not\rightarrow$$

Nach anfänglichen Schwierigkeiten gelang es anschließend aber, Brom an $SF_5CH{=}CF_2$ [179] zu addieren. Die Schwierigkeiten rührten daher, daß Brom zuerst photochemisch addiert werden sollte, wobei in der Hauptsache jedoch $CHBr_2CBrF_2$ und $SBrF_5$ entstanden. Doch ermunterte ein schwaches AB_4-Spektrum dazu, die Addition zu wiederholen: Rührte eine Mischung aus $SF_5CH{=}CF_2$ und Brom bei Raumtemperatur mehrere Stunden lang, wurde das zuvor beobachtete AB_4-Spektrum wieder sichtbar. Gelegentliches Bestrahlen mit weichem UV-Licht erhöhte nunmehr die Ausbeute drastisch. Auf diese Weise gelang es, 0,13 mol $SF_5CH{=}CF_2$ mit 0,13 mol Brom in 40 Stunden, davon 24,5 Stunden unter Bestrahlung, in 75 %iger Ausbeute in $SF_5CHBr\text{-}CBrF_2$ zu überführen. Die abschließende HBr-Eliminierung erwies sich als relativ einfach: $SF_5CHBr\text{-}CBrF_2$ wird mit überschüssigem Na_2CO_3 in Cyclohexanon 68 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wird $SF_5CBr=CF_2$ durch Destillation über eine Drehbandkolonne in 86 %iger Ausbeute isoliert. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 70 °C siedet. Das F-19 - Spektrum hat folgendes Aussehen:



δ_A = 72,2 ppm		J_{AB} = 151,4 Hz	
δ_B = 63,7 ppm		J_{BX} = 11,8 Hz	
δ_X = -77,2 ppm		J_{BY} = 19,6 Hz	
δ_Y = -64,2 ppm		J_{XY} = 12,2 Hz	
		J_{AY} = 2,8 Hz	

Den endgültigen Beweis, daß $SF_5CBr=CF_2$ vorliegt, erbringt die Molmassenbestimmung: gef.: 267,8795 $g \cdot mol^{-1}$, ber. für $C_2{}^{79}BrF_7S$: 267,8793 $g \cdot mol^{-1}$.

Die BrF-Abspaltung aus $SF_5CBr=CF_2$ wurde mit unterschiedlichen Reagenzien und Methoden versucht. Doch diese Versuche haben nur eines gemeinsam: $SF_5CBr=CF_2$ erwies sich in ihnen als so stabil, daß es nicht reagierte:

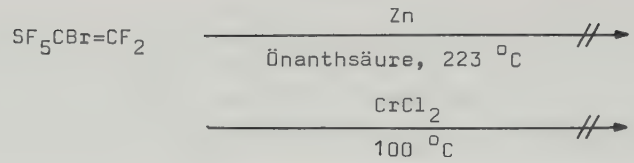
$SF_5CBr=CF_2$ —Zn / Diglyme, 162 °C—// →

—Mg / 360 °C—// →

—n-BuLi / 1.) Et_2O; 2.) CH_3-c-C_6H_9—// →

—Zn/Hg / Diglyme, 162 °C—// →

—Na/Hg / Et_2O—// →

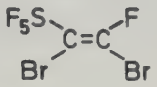


Nachdem die Synthese des lithiierten $HC\equiv CSF_5$ optimiert war und somit $XC\equiv CSF_5$ in guter Ausbeute zugänglich wurden (s. Kap. 2.3.), gelang noch eine weitere $SF_5CX=CFY$-Synthese:
$BrC\equiv CSF_5$ wird in einem Edelstahlautoklaven 2 Stunden mit BrF (aus äquimolaren Mengen BrF_3 und Br_2) bei Raumtemperatur umgesetzt. Aus dem ^{19}F-NMR-Spektrum der entstandenen Reaktionsprodukte wird ersichtlich, daß drei unterschiedliche Verbindungen entstanden sind, von denen sich eine durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation stark abreichern läßt: $SF_5CBr=CBr_2$. Das verbliebene Gemisch besitzt nach massenspektrometrischer Untersuchung nur einen Molpeak: M^+ = 327,7992 $g.mol^{-1}$. Das erwartete Additionsprodukt, $SF_5CBr=CBrF$, besitzt eine berechnete Masse von 327,7991 $g.mol^{-1}$; womit dessen Existenz eindeutig bewiesen ist.

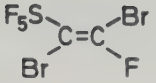
Nur handelt es sich bei dem $SF_5CBr=CBrF$ um ein Gemisch zweier Isomeren im Verhältnis 7 : 3. Während das ^{19}F-NMR-Spektrum des in hoher Konzentration vorliegenden Isomeren vollständig auszuwerten ist, gelingt die Auswertung für das geringer konzentrierte nicht völlig: Sein AB_4-Spektrum wird vom ersten größtenteils überlagert. Folgende Werte sind zugänglich:

δ_{A_1} =	75,12 ppm	$J_{A_1B_1}$ =	154,2 Hz	$J_{X_1C_\beta}$ =	321,0 Hz	δ_{C_α} =	151,6 ppm
δ_{B_1} =	65,11 ppm	$J_{B_1X_1}$ =	14,7 Hz	$J_{B_1C_\beta}$ =	3,7 Hz	δ_{C_β} =	170,0 ppm
δ_{X_1} =	-45,81 ppm	$J_{B_2X_2}$ =	24,4 Hz	$J_{B_1C_\alpha}$ =	29,3 Hz		
δ_{X_2} =	-42,40 ppm	$J_{A_2X_2}$ =	3,5 Hz	$J_{X_1C_\alpha}$ =	2,4 Hz		

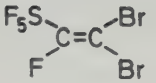
Diese Werte müssen mit zwei von drei denkbaren Strukturen korrelieren:



I



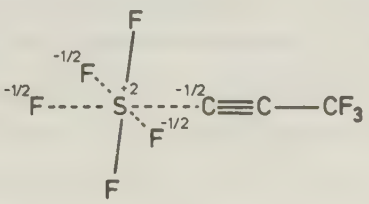
II



III

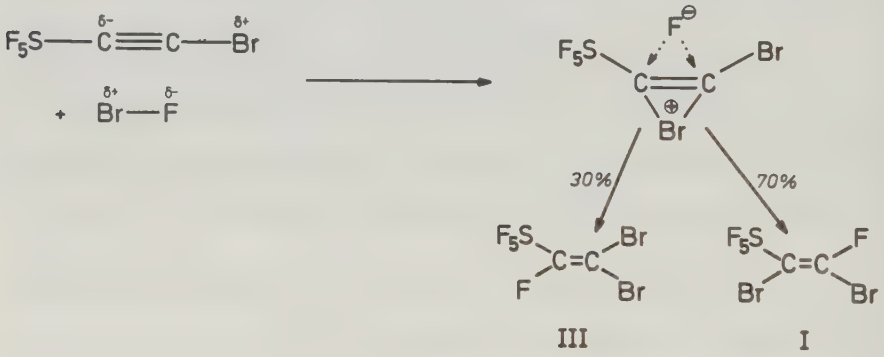
Aus der ^{13}C-Resonanz geht eindeutig hervor, daß das in hoher Konzentration vorliegende Isomere unter den Strukturvorschlägen I und II zu suchen ist. Die Entscheidung zugunsten der Verbindung I als der höher konzentrierten ist aus folgenden Gründen zu treffen:

1. Eine Kopplung des apicalen Fluoratoms der SF_5-Gruppe wird im allgemeinen nur mit trans- oder α-ständigen Fluoratomen beobachtet. Diese Kopplung ($J_{A_2X_2}$ = 3,5 Hz) tritt bei der Verbindung mit der geringeren Konzentration auf.
2. Aufgrund des BrF-Additionsmechanismus:
   Wie in Kap. 2.3. erwähnt wurde, ergibt sich für $F_5SC{\equiv}CCF_3$ folgende Ladungsverteilung[135]:



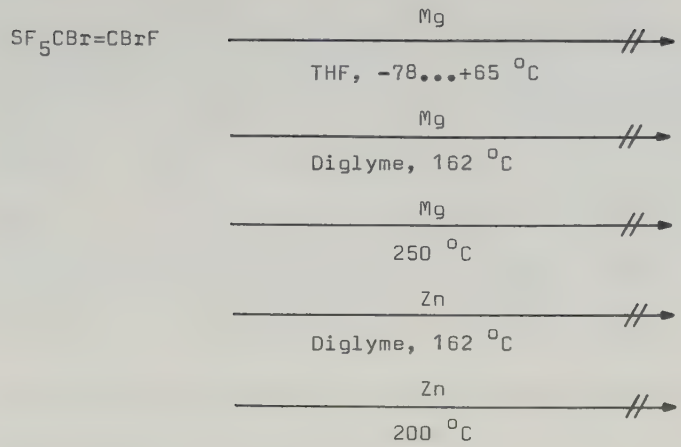
Damit einher geht die Resonanzstruktur von Halogenacetylenen [126,183]:

Ein BrF-Molekül müßte sich demnach unter Ausbildung eines cyclischen Bromonium-Kations als Zwischenstufe anlagern und im darauffolgenden Stabilisierungsschritt Fluorid addieren. Normalerweise wird ein zweites Halogen in trans-Stellung an die C=C-Doppelbindung angelagert[163, 181]:



Das bedeutet, daß nur die Verbindungen mit den Strukturen I (70 %) und III (30 %) entstanden sind.

Im Gegensatz zur BrF-Eliminierung aus $SF_5CBr=CF_2$ schien eine Br_2-Abspaltung aus $SF_5CBr=CBrF$ vergleichsweise einfach zu sein. Im $SF_5CBr=CBrF$ stehen die Bromatome cis-ständig zueinander, also in einer für metallinduzierte Eliminierungen begünstigten Position [184-187]. Alle unten aufgeführten Reaktionen wurden bis zur beginnenden Zersetzung von $SF_5CBr=CBrF$ durchgeführt. Unter den Zersetzungsprodukten war niemals $F-C\equiv CSF_5$ nachzuweisen, obwohl bei einigen Reaktionen die Bedingungen der Br_2-Eliminierung zum Erfolg führten: Nur bildete sich jeweils $Br-C\equiv CSF_5$, welches aus den $SF_5CBr=CBr_2$-Verunreinigungen entstand.



Eine Begründung für dieses abnorme Verhalten, das gegen jede praktische wie theoretische Erfahrung verstößt, kann nicht gegeben werden. Auch der Verweis auf den exponierten Bindungszustand im F-C≡C - System trifft in diesem Fall sicher nicht zu, da der stabilisierend wirkende Einfluß der SF_5-Gruppe gerade diese Bindungsverhältnisse kompensieren helfen dürfte.

Ebensowenig kann über die Zersetzungsprodukte eine schlüssige Aussage über den Reaktionsablauf gegeben werden. In einigen Fällen konnten SF_4 und $SF_5C{\equiv}CH$ nachgewiesen werden. SOF_2 und SiF_4, welche im IR-Spektrum zu erkennen waren, bildeten sich wohl eher aus der Reaktion mit der Glaswandung.

Weiterhin entstanden Zersetzungsprodukte mit olefinisch oder aliphatisch gebundenen SF_5-Gruppen in geringen Mengen. Diese sind aber als unspezifisch einzustufen, da die zugehörigen $F_{(C)}$-Resonanzen unterschiedliche Lagen von -50 bis -110 ppm aufweisen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Allgemeine Angaben

3.1.1. Verwendete Geräte

NMR-Spektren wurden mit einem EM 360 L der Firma Varian (^{1}H: 60 MHz; ^{19}F: 56,4 MHz) oder einem FX 90 Q der Firma Jeol (^{1}H: 89,55 MHz; ^{19}F: 84,25 MHz; ^{13}C: 22,49 MHz) aufgenommen.
Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und beziehen sich - sofern nicht anders angegeben - auf Tetramethylsilan (^{1}H; ^{13}C) und Trichlorfluormethan (^{19}F) als externen Standard. Die Kopplungskonstanten (J) werden in der Einheit Hertz (Hz) verwendet.

Als Massenspektrometer diente ein MAT 711 (80 eV) der Firma Varian.

IR-Spektren wurden auf den Geräten Acculab $^{T.M.}$ 10 und IR 12 der Firma Beckman sowie auf einem Perkin-Elmer 983 aufgenommen. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben.

Die Raman-Spektren wurden auf dem Model 82 der Cary Instruments aufgezeichnet. Die Wellenzahlen verstehen sich in cm^{-1}.

Für die UV-Spektren stand ein Beckman Spectrophotometer UV 5240 zur Verfügung. Die Wellenlängen sind in nm angegeben.

Die präparative Gaschromatographie wurde auf einem Fractovap 2450 der Firma Erba Science durchgeführt:

Detektor: WLD, 175 °C

Trägergas: Helium, 1,2 bar Vordruck

Säule: 4 m Chromosorb PAW 80 - 100 mesh, 15 % Squalan

Es wurden unterschiedliche Temperaturprogramme benutzt; die Produkte wurden in Kühlfallen über -196 °C aufgefangen.

Für säulenchromatographische Trennungen wurden Säulen verschiedener Dimensionen verwendet. Die Trennung erfolgte auf Kieselgel, 0,063...0,200 mm der Firma Woelm.

Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Göttingen, ausgeführt.

Zur Handhabung leicht flüchtiger Verbindungen wurden übliche Glas- bzw. Metallvakuumapparaturen verwendet. Hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Substanzen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Trocknungseinrichtung der Firma Braun unter Argon gehandhabt.

3.1.2. Gebräuchliche Abkürzungen

nBu	:	normal-Butyl-Gruppe
Fp	:	Schmelzpunkt
Ether	:	Diethylether
HMPT	:	N,N,N',N',N'',N'' - Hexamethylphosphorsäuretriamid
IR	:	infrarot
Kp	:	Siedepunkt
Me	:	Methyl-Gruppe
MS	:	Massenspektrum
NMR	:	kernmagnetische Resonanz
Ph	:	Phenyl-Gruppe
iPr	:	iso-Propyl-Gruppe
R	:	Raman
RT	:	Raumtemperatur (20...25 ^{o}C)
THF	:	Tetrahydrofuran
UV	:	ultraviolett

3.2. Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen wurden - soweit nicht kommerziell erhältlich - nach Literaturangaben synthetisiert.

ClF	wurde nach Lit. 197) hergestellt
BrF	wurde nach Lit. 123) hergestellt
$SBrF_5$	wurde nach Lit. 123) hergestellt
$PdCl_2(C_6H_5CN)_2$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Cr(\eta^4\text{-}C_7H_8)(CO)_4$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$	wurde nach Lit. 188) hergestellt

$Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Co_4(CO)_{12}$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Fe_3(CO)_{12}$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$Fe_2(CO)_9$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$LiN(SiMe_3)_2$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$LiN(iPr)_2$	wurde nach Lit. 189) hergestellt
PhLi	wurde nach Lit. 190) hergestellt
XeF_2	wurde nach Lit. 191) hergestellt
$CH_2Cl\text{-}CCl_2F$	wurde nach Lit. 192) hergestellt
$CH_2{=}CClF$	wurde nach Lit. 193) hergestellt
CHClF-CHClF	wurde nach Lit. 194) hergestellt
CHF=CHF	wurde nach Lit. 195) hergestellt
CHCl=CClF	wurde nach Lit. 193) hergestellt
CClF=CClF	wurde nach Lit. 196) hergestellt
$SF_5CH_2CClF_2$	wurde nach Lit. 179) hergestellt
$SF_5CH{=}CF_2$	wurde nach Lit. 179) hergestellt
Natriumamalgam	wurde nach Lit. 188) hergestellt
Zinkamalgam	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$CrCl_2$	wurde nach Lit. 188) hergestellt
$SClF_5$	wurde nach Lit. 197) hergestellt, außerdem wurde es von der PCR Research Chemicals Inc., Gainesville, Florida, USA und von der Universität Göttingen bezogen
SF_4	wurde von der Firma Air-Products bezogen
$CH_2{=}CF_2$	wurde von PCR Research Chemicals Inc., Gainesville, USA, bezogen
F_2	wurde von der Firma Kali-Chemie bezogen

CsF wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen; das Salz wurde durch Schmelzen im Simon-Müller-Ofen und Erstarren der Schmelze unter inerten Bedingungen entwässert. Anschließend wurde der Schmelzkuchen in einer Kugelmühle pulverisiert.

$C_4F_9SO_2F$ wurde freundlicherweise von der Firma Bayer, $n\text{-}C_6F_{14}$ und $CCl_2F\text{-}CCl_2F$ von der Firma Kali-Chemie zur Verfügung gestellt.

AgF, AgF_2, HgF_2 und ClO_3F standen zur Verfügung.

3.3. $HC{\equiv}C\text{-}SF_5$ und $F_5S\text{-}C{\equiv}C\text{-}SF_5$

$HC{\equiv}CSF_5$ wurde nach Lit. 198) bzw. nach Lit. 123) und 199) hergestellt.
$F_5SC{\equiv}CSF_5$ wurde nach Lit. 200) hergestellt.

Die wichtigsten physikalischen Daten beider Acetylene und der Zwischenstufen sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt:

Tab. 9: wichtige physikalische Daten von $HC\equiv CSF_5$, $F_5SC\equiv CSF_5$ und deren Zwischenstufen

Verbindung	Kp.[°C]	δ_A	δ_B	δ_{H^1}	δ_{H^2}	J_{AB}	J_{BH^1}	J_{BH^2}	$J_{H^1H^2}$	$\nu_{(C\equiv C)}$
$E\text{-}SF_5CH^1{=}CH^2Cl$	69	79,37	65,06	6,99	7,24	152,6	4,9	—	13,1	—
$SF_5CH^1BrCH^2BrCl$	70/17mbar	76,91	59,37	6,82	7,20	148,1	6,4	—	7,3	—
$Z\text{-}SF_5CBr{=}CH^2Cl$	42...4/ 50 mbar	75,76	62,66	—	7,30	153,8	—	3,7	—	—
$SF_5C\equiv CH^2$	6	72,04	79,68	—	2,70	145,7	—	3,7	—	2142
$SF_5CBr{=}CH^2(SF_5)$	n.b.	72,5	59,8	—	7,8	148,5	—	—	—	—
		(74,2)	(64,6)	—	—	(147,9)	-	(6,6)	—	
$SF_5C\equiv CSF_5$	46	64,2	78,8	—	—	156,7	—	—	-	2219

3.4. Beschreibung der Cyclisierungsversuche

3.4.1. Thermisches Verhalten von $HC{\equiv}CSF_5$

a) In einer 10 mm durchmessenden Glasampulle wird 1 g $HC{\equiv}CSF_5$ 48 Stunden lang auf 120 °C erhitzt. Nach 6 Stunden verfärbt es sich langsam gelb. Während des weiteren Erhitzens tritt zunehmende Braunfärbung auf. Die Aufarbeitung erfolgt durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation von RT über -78 °C und -196 °C. Der bei RT nicht flüchtige, braungelbe Rückstand weist keine signifikanten NMR-Signale auf. Alle flüchtigen Anteile, die sich ausschließlich in der -196 °C-Kühlfalle befinden, bestehen aus $HC{\equiv}CSF_5$ und aus geringen Mengen SOF_2.

b) 3 g $HC{\equiv}CSF_5$ werden in einem 100 ml-Edelstahlautoklaven 16 Stunden auf 200 °C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile, die durch Kondensation in eine -196 °C-Kühlfalle abgetrennt wurden, enthielten neben $HC{\equiv}CSF_5$ erhöhte Mengen SF_4. Im Autoklaven verblieb ein kohliger Rückstand.

3.4.2. Photochemisches Verhalten von $HC{\equiv}CSF_5$; 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol

1,8 g $HC{\equiv}CSF_5$ (11,8 mmol) werden in Gegenwart von 1,9 g (11,7 mmol) $SClF_5$ in einem 1 l-Quarzkolben mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm 4 Stunden bestrahlt. Aus dem Reaktionsgemisch wird durch Sublimation ein gelber Feststoff erhalten. Dieser wird in CH_2Cl_2 gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach der anschließenden Sublimation (10^{-3} Torr/ 22 °C) werden 500 mg farblose Kristalle erhalten, ent-

sprechend 18,5 % Ausbeute.

Fp.: 126...7 °C

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum:

δ_A = 77,9, δ_B = 62,2, J_{AB} = 154.

^{1}H-NMR: δ = 8,3 (S).

IR (KBr): 3123(m), 1455(m), 1152(m), 880(s), 732(s), 684(m), 664(s), 600(s), 576(s), 455(w), 439(w).

MS: m/e = 456($C_6H_3F_{15}S_3^+$, 57%), 437 ($C_6H_3F_{14}S_3^+$, 43), 348 ($C_6H_3F_{11}S_2^+$, 17), 329 ($C_6H_3F_{10}S_2^+$, 23), 240 ($C_6H_3F_7S^+$, 16), 221 ($C_6H_3F_6S^+$, 4), 202 ($C_6H_3F_5S^+$, 13), 151 ($C_6H_3F_4^+$, 7), 132 ($C_6H_3F_3^+$, 68), 127 (SF_5^+, 6), 113 ($C_6H_3F_2^+$, 46), 89 (SF_3^+, 100), 75 ($C_3HF_2^+$, 50), 74 ($C_3F_2^+$, 24), 63 ($C_2HF_2^+$, 20).

Elementaranalyse: $C_6H_3F_{15}S_3$ (456,28)

gef.: C 16,14 H 0,77 S 20,92

ber.: C 15,82 H 0,66 S 21,11

R-Spektrum: 93(18%), 130(87), 188(85), 208(24), 275(22), 358(31), 488(21), 619(18), 679(100), 835(21), 999(58), 1032(13), 1599(23), 1674(37), 3073(15), 3122(23).

UV (n-C_6H_{14}): (λ/ε) - 203/7333, 226/667, 248/533, 254/511, 262/439 280/294.

3.4.3. Thermisches Verhalten von $F_5SC{\equiv}CSF_5$

a) 200 mg $F_5SC{\equiv}CSF_5$ werden in einer 4 mm durchmessenden Glasampulle zunächst 16 Stunden auf 100 °C und anschließend nochmals 4 Stunden auf 140 °C erhitzt. In beiden Fällen ist keine Veränderung des ^{19}F-NMR-Spektrums erkennbar.

b) Etwa 1 g $F_5SC\equiv CSF_5$ wird in einer 10 mm-Glasampulle eingeschmolzen und mittels eines Metallbades auf 350 °C erhitzt. Bei langsamer Aufheizrate erkennt man, daß bei etwa 280 °C die am Boden befindliche Flüssigkeit in eine stehende Gassäule übergeht. Nur am kalten, oberen Ende der Ampulle kondensiert $F_5SC\equiv CSF_5$. Nachdem die Probe 4 Stunden auf 350 °C erhitzt worden war, wird der Versuch wegen der sich bildenden Kohlenstoffkruste abgebrochen. Die flüchtigen Bestandteile aus der Ampulle werden umkondensiert und IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Außer $F_5SC\equiv CSF_5$ werden nur SF_6, SOF_2 und SiF_4 nachgewiesen.

3.4.4. Photochemisches Verhalten von $F_5SC\equiv CSF_5$

a) 200 mg $F_5SC\equiv CSF_5$ werden in einer 4 mm-Ampulle 4 Stunden mit UV-Licht von $\lambda > 350$ nm bestrahlt. Es ist keine Veränderung feststellbar.

b) In einem 1 l-Quarzkolben werden 0,55 g $F_5SC\equiv CSF_5$ kondensiert und nach dem Auftauen 1,5 Stunden mit UV-Licht von $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein braun gefärbter Niederschlag an der Glaswandung ab. Die Analyse der flüchtigen Produkte ergibt, daß neben $SF_5C\equiv CSF_5$ noch S_2F_{10}, SOF_2 und SiF_4 vorliegen.

c) In einer Bestrahlungsapparatur werden zu 0,6 g $F_5SC\equiv CSF_5$ ca. 100 ml Argon kondensiert. Um beide Komponenten optimal zu durchmischen, werden sie wieder aufgetaut und nochmals auf -196 °C abgekühlt. Das so präparierte $F_5SC\equiv CSF_5$ wird insgesamt 11 Stunden bestrahlt, wobei sich ein schwach gelber Belag bildet.

Nach dem Ende der Photolyse werden alle flüchtigen Produkte abgetrennt und analysiert: $F_5SC{\equiv}CSF_5$, $F_5SC{\equiv}CH$, S_2F_{10} und SOF_2 werden identifiziert. Der gelbe, in Aceton lösliche Rückstand zeigt keine F-19-Resonanzen.

d) Der oben beschriebene Versuch (c) wird ohne Argonzusatz durchgeführt, um zum gleichen Ergebnis zu führen.

3.4.5. Reaktionen mit Metallhalogeniden

3.4.5.1. Reaktion von $F_5SC{\equiv}CSF_5$ mit $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$

a) 0,2 g $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ (0,52 mmol) und 0,27 g $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (0,97 mmol) werden zusammen mit 3 ml Benzol auf 80 °C erhitzt. Nach 62 Stunden wird der Versuch abgebrochen, da er ergebnislos verlief.

b) 0,5 g $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ (1,30 mmol) werden mit 50 ml abs. THF auf -196 °C abgekühlt. Hierauf werden 0,94 g $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (3,38 mmol) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf RT gebracht und danach unter Argonatmosphäre 3,5 Stunden am Rückfluß gesiedet. Wie zuvor sind auch in diesem Falle keine neuen Produkte erkennbar.

c) Ebenfalls keine Reaktion wird ersichtlich, wenn man 120 mg $PdCl_2$ (0,68 mmol) und 450 mg $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (1,62 mmol) in 5 ml Benzol mit UV-Licht >350 nm über 5 Stunden bestrahlt.

3.4.5.2. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $NbCl_5$

a) In einer 4 mm durchmessenden Glasampulle werden ca. 0,2 ml einer gesättigten benzolischen Lösung von $NbCl_5$ und 170 mg $HC{\equiv}CSF_5$ 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Bereits nach einer Stunde bildet sich ein roséfarbener Niederschlag. Aber weder im Niederschlag noch in der Lösung kann ein Reaktionsprodukt mit $HC{\equiv}CSF_5$ entdeckt werden.

b) In einem 4 mm-Rohr werden zu 100 mg $NbCl_5$ (0,37 mmol) 400 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (2,63 mmol) kondensiert. Nach dem Einschmelzen wird das Gemisch 14 Stunden auf 100 °C erhitzt. Außer einer Schwarzfärbung des $NbCl_5$ ist keine Reaktion erkennbar.

3.4.6. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Komplexen der 6. Nebengruppe

3.4.6.1. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Cr(\eta^4\text{-}C_7H_8)(CO)_4$

In einem 100 ml-Einliterungskolben werden zu 200 mg $Cr(\eta^4\text{-}C_7H_8)(CO)_4$ (0,78 mmol) und 8 ml n-Heptan 700 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (4,6 mmol) kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 2,5 Stunden auf 95 °C erhitzt, aber außer einer Braunfärbung der Lösung ist keine Veränderung zu bemerken: $HC{\equiv}CSF_5$ geht keine Reaktion ein.

3.4.6.2. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(CO)_6$

In einem 100 ml-Einliterungskolben werden 300 mg $Mo(CO)_6$ (1,14 mmol), 6 ml n-Heptan und 570 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (3,75 mmol) zunächst 2 Stunden bei RT und anschließend 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Dabei bildet sich

eine braungefärbte Lösung sowie ein brauner Niederschlag. Alle flüchtigen Reaktionsprodukte, in denen nur $HC{\equiv}CSF_5$ nachweisbar ist, werden im Vakuum abkondensiert. Der ölige, braun-schwarze Rückstand wird in Aceton aufgenommen und NMR-spektrometrisch vermessen: Im $F_{(S)}$-Bereich sind zwei breite Signale bei δ = 63,5 und δ = 61,0 erkennbar, die SF_5-haltigen, nicht näher charakterisierten Polymeren zugeordnet werden.

3.4.6.3. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$

250 mg $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3$ (0,92 mmol), 8 ml n-Heptan und 750 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (4,9 mmol) werden in einem 100 ml-Einliterungskolben 15,5 Stunden auf 95 °C erhitzt, wobei eine tiefbraune Lösung entsteht. Die in eine -196 °C-kalte Kühlfalle kondensierten flüchtigen Reaktionsprodukte geben im IR-Spektrum zu erkennen, daß $HC{\equiv}CSF_5$ nur mehr in Spuren vorliegt; hauptsächlich aber SF_4, SOF_2 und SiF_4 entstanden sind. Der ölige, braun-schwarze Rückstand wird in Aceton gelöst und mit der F-19-Kernresonanzspektroskopie untersucht. Wiederum sind breite Resonanzlinien bei 63,5 und 61,0 ppm erkennbar.

3.4.6.4. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$

1,28 g $Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$ (4,6 mmol), 10 ml n-Heptan und 1,35 g $HC{\equiv}CSF_5$ (8,9 mmol) werden in einem 100 ml-Einliterungskolben 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Im IR-Spektrum der gasförmigen Reaktionsprodukte sind anschließend - wie zuvor - SF_4, SOF_2 und SiF_4 neben sehr wenig $HC{\equiv}CSF_5$ nachzuweisen. Im acetonlöslichen, braun-schwarzen Rückstand erkennt man vermittels der F-19-Resonanz neben den Signalen bei δ = 63,5 und δ = 61,0 ein weiteres AB_4-Spektrum (δ_A = 78,6,

δ_B = 71,7). Eine orientierende, dünnschichtchromatographische Trennung ergab, daß dieser Rückstand auf Kieselgel auftrennbar sein sollte, sofern CH_2Cl_2 als Laufmittel benutzt würde. Jedoch zersetzte sich das entstandene Produkt bei der säulenchromatographischen Auftrennung. Nur eine orange gefärbte Fraktion konnte isoliert werden. Es stellte sich heraus, daß es sich hierbei um nicht umgesetztes $Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(CO)_3$ handelte.

3.4.7. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Cobaltkomplexen

3.4.7.1. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$

a) In eine 200 ml-Glasampulle werden 610 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (4 mmol), 360 mg $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ (2 mmol) und 10 ml entgastes, absolutes THF kondensiert. Nach dem Abschmelzen wird der Ampulleninhalt auf -20 °C erwärmt und 18 Stunden mit UV-Licht > 350 nm bestrahlt. Außer einer Zersetzung von $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ wird keine weitere Reaktion beobachtet.

b) Ebenfalls keine Reaktion - außer der Zersetzung von $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\text{-}(CO)_2$ - erkennt man, wenn obiger Ansatz in einem 100 ml-Einliterungskolben 18 Stunden auf 65 °C erhitzt wird.

3.4.7.2. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co_2(CO)_8$

In einem 100 ml-Einliterungskolben werden 500 mg $Co_2(CO)_8$ (1,5 mmol) in 20 ml n-Heptan gelöst. Durch Evakuieren beim Abkühlen auf -196 °C wird die Lösung sauerstofffrei gemacht. Anschließend werden 500 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (3,3 mmol) einkondensiert. Nach dem Auftauen wird die Reaktionslösung 2,5 Stunden auf 50 °C erwärmt. Die Trennung der ent-

standenen Reaktionsprodukte erfolgt säulenchromatographisch: Petrolether (Siedebereich 40 - 60 °C) auf Kieselgel.

3.4.7.2.1. $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$

Aus der vorweglaufenden orangenen Phase werden 100 mg orangene $Co_2(CO)_6HC_2SF_5$-Kristalle, entsprechend 15,6% Ausbeute isoliert.

Fp.: 47 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 437,8094 $g.mol^{-1}$
ber.: 437,8078 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum: δ_A = 84,38, δ_B = 81,82; J_{AB} = 156,7

^1H-NMR: δ = 1,90 (qt); J_{HF} = 2,4

IR (KBr): 3101(vw), 2115(s), 2079(s), 2064(s,Sch), 2053(s,Sch), 2047(s), 1434(m), 1383(w), 907(m), 860(m), 837(s), 826 (s), 742(s), 652(m,Sch), 649(m), 586(m), 514(s), 488(s), 443(m), 422(w), 396(w), 378(w).

R-Spektrum: 87(38%), 98(100), 107(77), 158(13), 184(22), 216(11), 231(78), 369(5), 397(21), 425(10), 458(9), 595(14), 648(22), 1458(10), 2030(15), 2037(43), 2056(26), 2071(7), 2112(28).

MS: m/e = 438 ($Co_2(CO)_6HC_2SF_5^+$, 17%), 410 ($Co_2(CO)_5HC_2SF_5^+$, 100), 382 ($Co_2(CO)_4HC_2SF_5^+$, 8), 298 ($Co_2(CO)HC_2SF_5^+$, 9), 283 ($Co_2(CO)_5HC_2^+$, 4), 270 ($Co_2HC_2SF_5^+$, 23), 255 ($Co_2(CO)_4HC_2^+$, 7), 246 ($Co_2(CO)_3HC_2F^+$, 12), 227 ($Co_2(CO)_3HC_2^+$, 11), 218 ($Co_2(CO)_2HC_2F^+$, 19), 199 ($Co_2(CO)_2HC_2^+$, 42), 190 ($Co_2(CO)$-

FC_2H^+, 49), 171 ($Co_2(CO)HC_2^+$, 26), 162 ($Co_2HC_2F^+$, 68), 143 ($Co_2HC_2^+$, 28), 142 ($Co_2C_2^+$, 9), 89 (SF_3^+, 26), 84 ($CoHC_2^+$, 10), 70 (SF_2^+, 8), 59 (Co^+, 20).

3.4.7.2.2. $Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$

Aus der nachfolgenden braunroten Phase können einige braunrote Kristalle isoliert werden: $Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2$

Fp.: 74 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 561,7837 $g.mol^{-1}$
ber.: 561,7848 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: Zwei AB_4-Spektren:
δ_A = 79,12; 85,91 ; δ_B = 62,25; 72,46 ; J_{AB} = 150,2; 145,7

^1H-NMR: δ = 5,90; 6,07

MS: m/e = 562 ($Co_2(CO)_5(HC_2SF_5)_2^+$, 13%), 534 ($Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_2^+$, 31), 506 ($Co_2(CO)_3(HC_2SF_5)_2^+$, 22), 422 ($Co_2(HC_2SF_5)_2^+$, 10), 407 ($Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)HC_2^+$, 11), 370 ($Co_2(CO)_2$-$(HC_2SF_5)HC_2F^+$, 17), 342 ($Co_2(CO)(HC_2SF_5)HC_2F^+$, 16), 314 ($Co_2(HC_2SF_5)HC_2F^+$, 14), 217 ($Co_2(CO)_2C_2F^+$, 13), 206 ($Co_2(HC_2F)_2^+$, 73), 120 ($SF_2(C_2H)_2^+$, 56), 109 (Co-$(HC_2)_2^+$, 54), 108 ($SF_4^+$, 10), 89 ($SF_3^+$, 100), 71 ($CoC^+$, 10), 70 ($SF_2^+$, 21), 59 ($Co^+$, 23).

3.4.7.2.3. $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$

Als dritte Fraktion wurden noch wenige mg von $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ erhalten.

Diese Verbindung ist jedoch in höheren Ausbeuten zugänglich:

In einem 250 ml-Einliterungskolben werden 1,1 g $Co_2(CO)_8$ (3,2 mmol) in 20 ml n-Heptan gelöst. Die Lösung wird durch Evakuieren sauerstofffrei gemacht und mittels flüssigen Stickstoff abgekühlt. Nach dem Aufkondensieren von 1,9 g $HC{\equiv}CSF_5$ (12,5 mmol) wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 95 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/Petrolether 40 - 60 °C) abgetrennt und aus n-Hexan umkristallisiert. Neben Spuren von $Co_2(CO)_6$-HC_2SF_5 werden 1,1 g (entsprechend 49% Ausbeute) des dunkelblauen kristallinen Produktes erhalten.

Fp.: 108 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 685,7603 $g.mol^{-1}$
ber.: 685,7618 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: Drei sich überlagernde AB_4-Spektren:
δ_A = 84,99; 84,16 δ_B = 71,40; 66,35
J_{AB} = 144,5; 146,5

^1H-NMR: Wegen immmer wieder auftretender paramagnetischer Verunreinigungen, erscheinen die ^1H-Resonanzen nur als Envelopen bei: δ = 7,13, 6,65 und 4,75

IR (KBr): 3094(w), 2920(w), 2851(w), 2108(s), 2075(vs), 2051(vs), 1634(vw), 1520(vw), 1413(w), 1382(w), 1369(w), 1334(vw), 1307(vw), 1220(w), 1203(w), 1186(vw), 1116(w), 1092(w),

973(w), 931(m), 916(m), 889(s,Sch), 825(vs), 794(m), 776(s), 750(m), 690(m), 652(m), 639(m), 585(m), 546(m), 502(m), 451(w), 389(w).

MS: m/e = 686 ($Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3^+$, 5%), 578 ($Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_2HC_2F^+$, 5), 466 ($Co_2(HC_2SF_5)_2HC_2F^+$, 6), 386 ($Co_2(CO)(HC_2SF_5)(HC_2F)_2^+$, 4), 358 ($Co_2(HC_2SF_5)(HC_2F)_2^+$, 8), 278 ($Co_2(CO)(HC_2F)_3^+$, 3), 250 ($Co_2(HC_2F)_3^+$, 28), 231 ($Co_2(HC_2F)_2HC_2^+$, 3), 172 ($Co(HC_2F)_2HC_2^+$, 3), 153 ($Co(HC_2F)(HC_2)_2^+$, 38), 134 ($Co(HC_2)_3^+$, 5), 133 ($Co(HC_2)_2C_2^+$, 9), 108 ($SF_4^+$, 3), 89 ($SF_3^+$, 100), 78 ($CoF^+$, 3), 59 ($Co^+$, 8).

Zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus n-C_6F_{14} bei 0 °C erhalten. Vgl. Kap. 2.1.3.3.3.

3.4.7.2.4. $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$

In einem 100 ml-Einliterungskolben werden 240 mg $Co_2(CO)_8$ (0,7 mmol) in 10 ml n-Heptan gelöst. Nach dem Entfernen des Sauerstoffs werden 450 mg $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (1,6 mmol) hinzukondensiert. Die Reaktionslösung wird 18 Stunden auf 95 °C erhitzt. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel; Petrolether 40 - 60/Methylenchlorid im Verhältnis 4:1) ergibt 140 mg tieforangene Kristalle; entsprechend 37,9% Ausbeute.

Fp.: 149 °C

Elementaranalyse: gef.: C 17,20 Co 20,77 F 33,41 S 11,58
ber.: C 17,04 Co 20,90 F 33,67 S 11,37

IR (KBr): 2126(m), 2096(s), 2063(s), 1478(w), 931(w), 885(m),848 (s), 829(m), 774(m), 709(w), 673(m), 656(w), 627(w),

600(m), 587(m), 572(w), 561(w), 510(m), 489(m), 443(w).

R-Spektrum: 28(13%), 85(29), 97(100), 109(63), 140(9), 165(6), 181 (13), 189(8), 197(6), 220(6), 245(75), 394(7), 455(9), 658(24), 2053(21), 2060(34), 2070(36), 2078(20), 2108 (11), 2127(32).

MS: m/e = 564 ($Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5^+$, 3%), 536 ($Co_2(CO)_5F_5SC_2SF_5^+$, 82), 508 ($Co_2(CO)_4F_5SC_2SF_5^+$, 13), 424 ($Co_2(CO)F_5SC_2SF_5^+$, 16), 409 ($Co_2(CO)_5F_5SC_2^+$, 12), 381 ($Co_2(CO)_4F_5SC_2^+$, 26), 372 ($Co_2(CO)_3F_5SC_2F^+$, 12), 353 ($Co_2(CO)_3F_5SC_2^+$, 13), 344 ($Co_2(CO)F_5SC_2F^+$, 23), 325 ($Co_2(CO)_2F_5SC_2^+$, 49), 288 ($Co_2F_5SC_2F^+$, 60), 219 ($Co(CO)C_2SF_4^+$, 13), 210 ($CoF_5SC_2^+$, 14), 191 ($CoC_2SF_4^+$, 11), 189 ($Co_2(CO)FC_2^+$, 21), 180 ($Co_2FC_2F^+$, 16), 172 ($CoC_2SF_3^+$, 81), 161 ($Co_2FC_2^+$, 76), 142 ($Co_2C_2^+$, 29), 121 ($CoFC_2F^+$, 10), 115 ($Co(CO)_2^+$, 20), 89 (SF_3^+, 100), 87 ($Co(CO)^+$, 13), 78 (CoF^+, 10), 70 (SF_2^+, 29), 59 (Co^+, 44).

3.4.7.2.5. $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$

In einem 250 ml-Einliterungskolben werden auf 500 mg $Co_2(CO)_8$ (1,5 mmol) 15 ml einer ca. 25%igen Lösung von $SF_5C{\equiv}CSi(CH_3)_3$ in Methylcyclohexan kondensiert. Die Reaktionslösung wird zunächst 0,5 Stunden auf 50 °C erwärmt, wobei sie sich orange verfärbt. Anschließend wird nochmals 1 Stunde auf 95 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird über Kieselgel mit Petrolether (Siedebereich 40 - 60 °C) chromatographiert. Aus der einzigen roten Fraktion werden nach Umkristallisation aus n-Pentan und Sublimation (20 °C/10^{-3}Torr) 450 mg wachsartige, burgunderrote Kristalle erhalten, entsprechend 60,3% Ausbeute.

Fp.: 135 °C (Zers.)

Molmassenbestimmung: gef.: 509,8471 $g.mol^{-1}$
ber.: 509,8473 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum: δ_A = 85,25; δ_B = 80,78; J_{AB} = 148,9

^1H-NMR: δ = 0,375

IR (KBr): 2962(m), 2920(w), 2485(vw), 2323(vw), 2108(s), 2073(vs), 2043(vs), 1712(w), 1645(w), 1491(m), 1412(m), 1383(m), 1253(s), 1173(vw), 1100(vw), 1017(vw), 913(m), 834(vs), 779(s), 702(m), 651(s), 623(m), 587(s), 570(m), 512(s), 492(s), 447(s), 397(m).

MS: m/e = 510 ($Co_2(CO)_6F_5SC_2SiC_3H_9^+$, 7%), 482 ($Co_2(CO)_5F_5SC_2SiC_3H_9^+$, 78), 454 ($Co_2(CO)_4F_5SC_2SiC_3H_9^+$, 10), 370 ($Co_2(CO)F_5SC_2SiC_3H_9^+$, 16), 342 ($Co_2F_5SC_2SiC_3H_9^+$, 21), 318 ($Co_2(CO)_3FC_2SiC_3H_9^+$, 22), 290 ($Co_2(CO)_2FC_2SiC_3H_9^+$, 33), 271 ($Co_2(CO)_2C_2SiC_3H_9^+$, 36), 262 ($Co_2(CO)FC_2SiC_3H_9^+$, 72), 243 ($Co_2(CO)C_2SiC_3H_9^+$, 21), 234 ($Co_2FC_2SiC_3H_9^+$, 100), 219 ($Co_2FC_2SiC_2H_6^+$, 20), 215 ($Co_2C_2SiC_3H_9^+$, 20), 175 ($CoFC_2SiC_3H_9^+$, 10), 157 ($CoHC_2SiC_3H_9^+$, 14), 118 ($Co_2^+$, 22), 89 ($SF_3^+$, 25).

3.4.7.3. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Co_4(CO)_{12}$

0,10 g $Co_4(CO)_{12}$ (0,18 mmol), 5 ml n-Heptan und 1,07 g $HC{\equiv}CSF_5$ (7,0 mmol) werden in einem 100 ml-Einliterungskolben 15,5 Stunden auf 90 °C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden durch fraktionierte Kondensation über nachgeschaltete Kühlfallen von -25,

-78 und -196 °C aufgetrennt. Während im acetonlöslichen, braunen Rückstand kein Fluor nachzuweisen ist, enthalten die -78- und -196 °C-kalten Fallen $HC{\equiv}CSF_5$. Im heptanhaltigen Falleninhalt der -25 °C-Fraktion werden NMR-spektroskopisch 1,3,5- und 1,2,4-Tris-(pentafluorthio)benzol im Verhältnis von ca. 1:2,5 nachgewiesen. Eine Isolierung der Benzole wird nicht vorgenommen.

3.4.7.4. 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol

1,09 g $Co_2(CO)_4(HC_2SF_5)_3$ (1,59 mmol) werden in 10 ml $CFCl_3$ gelöst und auf -15 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0,51 g Brom (3,2 mmol) in 5 ml $CFCl_3$ getropft. Nach beendeter Bromzugabe wird noch 2 Stunden bei -15 °C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Vom Rückstand ($CoBr_2$) wird mittels Tieftemperaturfraktionierung (-40 °C/-196 °C) getrennt: Die Fraktion der -40 °C-Kühlfalle wird über $MgSO_4$ getrocknet und vom anhaftenden $CFCl_3$ befreit. Es werden 640 mg einer farblosen Flüssigkeit isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 88,3%.

Fp.: 6 °C

Elementaranalyse: gef.: C 16,01 H 0,78 S 21,34
ber.: C 15,82 H 0,66 S 21,11

^{19}F-NMR: Hochkomplexe Überlagerung dreier AB_4-Spektren mit starken Resonanzen bei δ_A = 79,79 und δ_B = 70,53

^{1}H-NMR: δ = 7,3 (1H, Multiplett), δ = 7,9 (2H, DD)

IR (Film): 3150(m), 3108(w), 3074(w), 1929(w), 1780(w), 1610(m), 1595(m), 1483(m), 1386(m), 1309(m), 1249(m), 1240(m), 1164(m), 1108(m), 1043(m), 894(s), 865(s), 840(s),

799(s), 696(m), 667(m), 630(w), 611(m), 578(w), 520(w), 434(w), 413(w).

R-Spektrum: 68(12%, dp), 90(14), 126(22, dp), 152(4), 160(5), 201 (12), 210(24), 220(10), 293(65), 340(35), 354(12), 368 (11), 408 (2), 432(10), 495(2), 503(8), 513(3), 572(3), 605(9), 613(14), 624(3), 661(8), 689(100), 712(5), 792 (4), 825(8), 908(9), 1035(29), 1102(12), 1161(6), 1238 (7), 1247(9), 1307(3), 1484(4), 1593(5), 1607(6), 2505 (2), 3091(20), 3123(37), 3180(4), 3214(3).

UV (n-C_6H_{14}): (λ/ε) - 205/7571; 259/1178; 266/1536; 272/1386

MS: m/e = 348 ($C_6H_3S_2F_{11}^+$, 52%), 329 ($C_6H_3S_2F_{10}^+$, 4), 221 ($C_6H_3SF_6^+$, 6), 132 ($C_6H_3F_3^+$, 39), 127 (SF_5^+, 9), 113 ($C_6H_3F_2^+$, 100), 94 ($C_6H_3F^+$, 27), 89 (SF_3^+, 98), 64 ($C_2H_2F_2^+$, 37),

3.4.7.5. Reaktionen mit Eisencarbonylen

3.4.7.5.1. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ und $SF_5C{\equiv}CSF_5$ mit $Fe_3(CO)_{12}$

a) In einem verschlossenen Kolben werden 500 mg $Fe_3(CO)_{12}$ (0,99 mmol) und 430 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (2,83 mmol) zusammen mit 10 ml n-Heptan 3,5 Stunden auf 95 °C erhitzt. Neben $HC{\equiv}CSF_5$ können nur die Abbauprodukte SF_4, SOF_2 und SiF_4 nachgewiesen werden.

b) 310 mg $Fe_3(CO)_{12}$ (0,62 mmol) werden in 5 ml n-Heptan mit 400 mg $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (1,44 mmol) ohne erkennbare Reaktion 18 Stunden auf 100 °C erhitzt.

3.4.7.5.2. Reaktion von $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Fe(CO)_5$

300 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (1,97 mmol) werden zu 10 ml n-Heptan und 0,15 ml $Fe(CO)_5$ (1,12 mmol), in einem verschließbaren 100 ml-Kolben kondensiert. Nach dem Erreichen der RT wird die Reaktionsmischung zunächst 3 Stunden auf 95 °C und nochmals 6,5 Stunden auf 105 °C erhitzt. Außer der Bildung von $Fe_3(CO)_{12}$ ist keine Reaktion zu erkennen.

3.4.7.5.3. Reaktionen von $SF_5C{\equiv}CSF_5$ und $HC{\equiv}CSF_5$ mit $Fe_2(CO)_9$

a) 270 mg $Fe_2(CO)_9$ (0,74 mmol), 10 ml n-Pentan und 450 mg $F_5SC{\equiv}CSF_5$ (1,62 mmol) werden bei RT 15,5 Stunden mit UV-Licht > 350 nm bestrahlt. Die nachfolgende Auftrennung der flüchtigen Produkte erfolgt durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation über -35 -, -78 - und -196 °C-Kühlfallen. Während in der -78 - sowie -196 °C-Fraktion nur $F_5SC{\equiv}CSF_5$ nachgewiesen werden kann, enthält die -35 °C-Fraktion ein blaues Produkt mit einer $F_{(S)}$-Resonanz bei 74,2 ppm. Eine Isolierung war nicht möglich, da sich die blaue Verbindung unter Sauerstoffeinwirkung rasch zersetzte.

b) Ein analoger Ansatz mit 350 mg $Fe_2(CO)_9$ (0,96 mmol), 500 mg $HC{\equiv}CSF_5$ (3,29 mmol) und 10 ml THF verlief erfolglos.

3.5. Reaktionen von $HC{\equiv}CSF_5$ mit Metallierungsreagenzien

3.5.1. $F_5SC{\equiv}CLi$

Ein 250 ml-Zweihalskolben mit aufgesetzter, vakuumtauglicher Hahnolive wird - mit Magnetkern und Stopfen versehen - am Hochvakuumpumpstand evakuiert und ca. 15 Minuten mittels eines Föns ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird der Kolben mit getrocknetem Argon geflutet und wieder evakuiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Schließlich wird der Kolben wieder mit Argon geflutet. Nach dem Druckausgleich wird der Stopfen leicht angehoben und das Lithiierungsreagenz ($LiN(SiMe_3)_2$; $LiN(iPr)_2$; PhLi oder nBuLi) im Argongegenstrom vorgelegt. Der Kolben wird wieder verschlossen und auf -196 °C abgekühlt. Während des Abkühlens wird bereits Vakuum angelegt, um eventuell gelöste Gase zu entfernen. Der tief in flüssigen Stickstoff getauchte Kolben wird anschließend rasch mit mindestens 50 ml abs. n-Pentan beschickt, so daß möglicherweise an der Glaswandung haftende RLi-Spuren heruntergewaschen werden. Nachdem das überschichtete Lösungsmittel vollständig erstarrt ist, wird die zum Lithiierungsreagenz äquimolare Menge $HC{\equiv}CSF_5$ aufkondensiert. Der Kolben wird nunmehr zur Vakuumleitung hin verschlossen und mit Hilfe eines Petrolether-Kältebades von -140 °C auf diese Temperatur erwärmt. Die natürliche Aufheizrate durch die umgebende Luft erwärmt das System in 1,5 bis 2 Stunden auf -78 °C. Ist diese Temperatur erreicht, wird sie mittels Trockeneises 4 Stunden gehalten. Die Reaktionslösung darf nun gerührt werden. Wird zur Lithiierung $LiN(SiMe_3)_2$ verwendet, sollte die Lösung unbedingt auf -45 °C erwärmt werden, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Eine auf diese Weise bereitete $F_5SC{\equiv}CLi$-Lösung muß in jedem Falle weiterverarbeitet werden, da sie nicht beständig ist.

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum (in Methylcyclohexan bei 0 °C)

$\delta_A = 76,6$; $\delta_B = 84,5$; $J_{AB} = 163$

3.5.2. $F_5SC{\equiv}CMgX$

Das Grignardreagenz wird völlig analog dem obigen Lithiumreagenz bereitet. Nur wird statt des Kohlenwasserstoffs möglichst Ether benutzt. Auch ist $F_5SC{\equiv}CMgX$ stabiler als $F_5SC{\equiv}CLi$, so daß es auf RT erwärmt werden darf - jedoch nur für kurze Zeit. Weiterhin kann es bei -78 °C unbegrenzt aufbewahrt werden. Als Ummetallierungsreagenz sollten CH_3MgX-Spezies benutzt werden, da Methan keine Probleme bei der Auftrennung bereitet. Verwendet man Diisoamylether, kann man auch folgendermaßen verfahren:
Ein mit einer vakuumtauglichen Hahnolive versehener 25 ml-Zweihalskolben wird nach den oben beschriebenen, vorbereitenden Trocknungsmaßnahmen mit 10 ml 1-molarer Methylmagnesiumiodid-Lösung (Diisoamylether) -(10 mmol)- bei -196 °C mit 1,74 g $HC{\equiv}CSF_5$ (11,4 mmol) versetzt und 72 Stunden bei -78 °C aufbewahrt. Gelegentlich wird der Kolbeninhalt zum Schmelzen gebracht (Handwärme) und dabei kräftig geschüttelt. Das entstehende $F_5SC{\equiv}CMgI$ ist ca. 1 Stunde bei RT stabil.

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum (in Diisoamylether bei RT)

$\delta_A = 85,46$; $\delta_B = 85,51$; $J_{AB} = 169,6$

3.5.3. $F_5SC{\equiv}CSi(CH_3)_3$

In einem 250 ml-Zweihalskolben werden 50 ml abs. Methylcyclohexan auf -196 °C abgekühlt. Hierzu werden 12 g $HC{\equiv}CSF_5$ (78,9 mmol) kondensiert. Nachdem die Lösung auf -100 °C erwärmt wurde, tropft man unter Argonatmosphäre und kräftigem Rühren über 3 Stunden 56 ml einer 1,4-molaren etherischen Phenyllithium-Lösung ein, wobei die Temperatur unter -90 °C gehalten wird. Anschließend wird für 10 Minuten auf -50 °C erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf -95 °C werden 8,6 g $(CH_3)_3SiCl$ (79,3 mmol) langsam hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf RT erwärmt. Die flüchtigen Anteile werden durch Vakuumdestillation vom braunen Feststoff getrennt und einer Drehbandkolonnendestillation bei 300 mbar unterworfen. Die bei 57...59 °C übergehende Fraktion wird gaschromatographisch gereinigt: 90 °C; die Retentionszeit beträgt 28 Minuten. Es wurden 2,2 g einer farblosen Flüssigkeit, entsprechend 12,4% Ausbeute, isoliert.

Fp.: -8,5 °C

Kp.: 96,9 °C; extrapoliert nach $\lg p = 5{,}927 - 2191{,}435\ T^{-1}$ im Bereich von -4...+22,5 °C

Die Molmassenbestimmung erfolgte indirekt durch Analyse von hieraus synthetisiertem $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$.

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 75{,}40$; $\delta_B = 80{,}87$; $J_{AB} = 143{,}2$

^1H-NMR: $\delta = 0{,}30$

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):

2970(s), 2911(m), 2171(m), 1652(w), 1558(w), 1506(m), 1456(w), 1418(m), 1310(w), 1261(s), 1219(w), 1070(m), 1045(w), 990(w), 932(s), 900(vs), 885(vs), 867(vs), 795(m), 764(s), 709(m), 668(w), 609(vs).

R-Spektrum: 129(44%), 180(18), 217(12), 319(7), 379(11), 490(2), 520(3), 585(4), 605(31), 622(100), 705(5), 751(67), 850(4), 881(3), 1258(4), 1267(8), 1416(4), 2125(2), 2163(80), 2500(1), 2792(5), 2905(100), 2970(38).

MS: m/e = 209 ($(CH_3)_2SiC_2SF_5^+$, 50%), 205 ($(CH_3)_3SiC_2SF_4^+$, 11), 101 ($(CH_3)_2SiC_2F^+$, 100), 97 ($(CH_3)_3SiC_2^+$, 21), 89 (SF_3^+, 45), 77 ($(CH_3)_3SiF^+$, 21), 73 ($(CH_3)_3Si^+$, 18), 47 (SiF^+, 38).

3.5.4. $F_5SC{\equiv}CSn(CH_3)_3$

Zu 11,2 mmol SF_5C_2MgI in 20 ml Ether werden bei RT 2,2 g Me_3SnCl (11,0 mmol) unter Argonatmosphäre gegeben. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei RT gerührt und anschließend durch Tieftemperaturvakuumdestillation fraktioniert. Der Inhalt der -45 °C-Kühlfalle wird mit Hilfe einer Drehbandkolonne aufgetrennt, wobei 1,12 g $F_5SC{\equiv}CSnMe_3$ als farblose Flüssigkeit aufgefangen werden; entsprechend 31,8% Ausbeute.

Fp.: 14,3 °C

Kp.: 45 °C bei 13 mbar

Molmassenbestimmung: gef.: 315,9371 $g.mol^{-1}$

ber.: 315,9367 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

δ_A = 79,48; δ_B = 82,92; J_{AB} = 133,9

^{1}H-NMR: δ = 0,48

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):

3060(vw), 2995(vw), 2928(vw), 2147(vw), 1723(vw), 1618(vw), 1499(vw), 1206(vw), 1171(vw), 1147(vw), 1068(vw), 948(vw), 908(m), 890(vs), 784(m), 732(w), 611(m), 586(w), 544(w).

MS: (bezogen auf Sn-120)

m/e = 316 ($SF_5C_2Sn(CH_3)_3^+$, 0,3%), 301 ($SF_5C_2Sn(CH_3)_2^+$, 24), 193 ($FC_2Sn(CH_3)_2^+$, 11), 169 ($(CH_3)_2SnF^+$, 7), 165 ($Sn(CH_3)_3^+$, 7), 152 ($SF_5C_2H^+$, 7), 139 (SnF^+, 3), 135 ($SnCH_3^+$,4), 133 ($SF_4C_2H^+$, 24), 127 (SF_5^+, 35), 113 ($SF_3C_2^+$, 7), 108 (SF_4^+, 2), 89 (SF_3^+, 100), 70 (SF_2^+, 5), 44 (FC_2H^+, 15).

3.5.5. $Hg(C{\equiv}CSF_5)_2$

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Quecksilber(II)-acetat und $HC{\equiv}CSF_5$ in Wasser entsteht ein weißer unlöslicher Festkörper. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360 °C. Von der nicht weiter zu reinigenden Verbindung konnte lediglich ein IR-Spektrum (KBr-Preßling) angefertigt werden:

1612(s), 1382(m), 1125(s), 1015(m), 944(m), 833(m), 704(w), 650(w), 618(m), 566(w), 460(m), 386(w).

3.5.6. $C_6H_5HgC{\equiv}CSF_5$

2,44 g $PhHgOCOCH_3$ (7,22 mmol) werden zusammen mit 100 ml Aceton auf -196 °C abgekühlt. Hierauf werden 1,2 g $HC{\equiv}CSF_5$ (7,9 mmol) kondensiert. Nach Erwärmung auf RT wird die Lösung so lange gerührt, bis alles Phenylquecksilberacetat vollständig gelöst ist. Das Reaktionsprodukt muß mehrmals aus Aceton umkristallisiert werden, da elementares Quecksilber langsam nachgebildet wird, welches mittels Aktivkohle entfernt wird. Es wurden 550 mg eines weißen Feststoffs erhalten; entsprechend 16,3% Ausbeute.

Fp.: 100 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 429,9745 $g.mol^{-1}$

ber.: 429,9739 $g.mol^{-1}$ für $C_8H_5F_5{}^{202}HgS$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 80,38$; $\delta_B = 83,29$; $J_{AB} = 126,6$

^1H-NMR: $\delta = 7,4$ (Multiplett)

IR (KBr): 3068(m), 3054(m), 3017(w), 2961(w), 2148(w), 2060(w), 1954(w), 1869(w), 1809(w), 1616(m), 1592(s), 1477(m), 1430(m), 1379(m), 1365(m), 1305(s), 1262(m), 1082(w), 1062(w), 1043(w), 1021(m), 997(w), 925(w), 857(s), 722 (s), 692(s), 662(m), 604(m), 582(w), 508(w), 450(m).

MS: (bezogen auf ^{202}Hg)

m/e = 430 ($C_6H_5HgC_2SF_5^+$, 53%), 411 ($C_6H_5HgC_2SF_4^+$, 7), 279 ($C_6H_5Hg^+$, 5), 120 (CSF_4^+, 10), 89 (SF_3^+, 15), 78 ($C_6H_6^+$, 12), 77 ($C_6H_5^+$, 100) und weitere Fragmente mit geringer Intensität.

3.6. Halogen(pentafluorthio)acetylene

3.6.1. $IC{\equiv}CSF_5$

a) 30 ml einer ca. 13 mmol F_5SC_2Li enthaltenden Lösung in n-Pentan werden bei -90 °C mit 3,3 g Iod (13 mmol) versetzt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf RT gebracht und einer Tieftemperaturvakuumdestillation (-78 °C/-196 °C) unterworfen. Die in der -78 °C-Kühlfalle befindliche Lösung wird gegebenenfalls mittels Quecksilber vom Iod befreit und gaschromatographisch mit Hilfe eines Temperaturprogramms getrennt: 39 Minuten bei 80 °C/10 Minuten bei 100 °C; Retentionszeit: 42 Minuten.

b) Eine F_5SC_2MgI-Lösung in Ether wird mit der entsprechenden Menge XeF_2 bei -78 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 2 Stunden auf RT gebracht und wie oben beschrieben aufgearbeitet. In 10,4%iger Ausbeute werden 190 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

c) Eine 10 mmol F_5SC_2MgI enthaltende Lösung (25 ml; Ether) wird mit zusätzlichen 30 ml Ether sowie 10 ml abs. HMPT[201] bei -78 °C versetzt. Nachdem 2,5 g Iod (9,9 mmol) hinzugegeben wurden, wird 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Im NMR-Spektrum ist neben $HC{\equiv}CSF_5$ eine kleine Menge $IC{\equiv}CSF_5$ zu erkennen. Daneben sind in überwiegendem Maße nicht weiter identifizierte Abbauprodukte entstanden.

d) 10 ml Ether, die 2,1 mmol F_5SC_2MgI enthalten, werden auf -196 °C abgekühlt. Hierauf kondensiert man 210 mg ClO_3F (2,1 mmol).

Dieses Gemisch wird auf -78 °C erwärmt (CH_2Cl_2 als Kühlflüssigkeit), wobei es sich braun verfärbt. Neben $HC{\equiv}CSF_5$ kann $IC{\equiv}CSF_5$ nachgewiesen werden.

Fp.: -52 °C

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 74{,}82$; $\delta_B = 82{,}30$; $J_{AB} = 147{,}3$

^{13}C-NMR: $\delta_C = 93{,}82$; 6,52; $^2J_{F(A)C} = 6{,}1$; $^2J_{F(B)C} = 40{,}3$; $^3J_{F(B)C} = 8{,}6$

Molmassenbestimmung: gef.: 277,8679 $g.mol^{-1}$

ber.: 277,8687 $g.mol^{-1}$

IR: (10 cm-Gasküvette, NaCl)

2391(w), 2183(m), 1557(w), 1519(w), 946(m), 904(vs), 757 (m), 726(w), 678(w), 661(m), 613(s), 587(m).

MS: m/e = 278 ($SF_5C_2I^+$, 100%), 259 ($SF_4C_2I^+$, 20), 170 (FC_2I^+, 78), 151 ($C_2I^+/SF_5C_2^+$, 26), 127 (I^+/SF_5^+, 21), 89 (SF_3^+, 45).

3.6.2. $BrC{\equiv}CSF_5$

Zu 30 ml einer F_5SC_2Li-Lösung in n-Pentan (12 mmol) werden bei -90 °C 2,0 g Brom (12 mmol) getropft. Nachdem die Reaktionslösung auf RT erwärmt wurde, schließt sich eine Tieftemperaturvakuumdestillation (-78 °C/-196 °C) an. Die -78 °C-Fraktion wird nach dem Entfernen des Broms durch Schütteln mit Quecksilber gaschromatographisch aufgetrennt: Temperaturprogramm: 39 Minuten bei 60 °C, 30 Minuten bei 80 °C, 10 Minuten bei 100 °C; Retentionszeit: 64,5 Minuten.

$BrC{\equiv}CSF_5$ konnte in 9,9%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Fp.: -65 °C

Kp.: 59 °C; bestimmt gemäß $\lg p = 5{,}788 - 1923{,}739\ T^{-1}$ im Bereich von -29 °C...-0,4 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 229,8820 $g.mol^{-1}$

ber.: 229,8825 $g.mol^{-1}$ für $C_2{}^{79}BrF_5S$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 73{,}18$; $\delta_B = 82{,}38$; $J_{AB} = 148{,}1$

^{13}C-NMR: $\delta_C = 80{,}0$; 46,4 ; $^2J_{F(A)C} = 5{,}0$; $^2J_{F(B)C} = 43{,}0$

$^3J_{F(B)C} = 8{,}5$

IR: (10 cm-Gasküvette, NaCl)

2453(vw), 2210(s), 1575(vw), 1511(vw), 952(w), 931(vs), 899(vs), 782(s), 733(vw), 679(m), 650(vw), 615(s), 586(m).

MS: (bezogen auf ^{79}Br)

m/e = 230 ($SF_5C_2Br^+$, 98%), 211 ($SF_4C_2Br^+$, 20), 127 (SF_5^+, 25), 122 (FC_2Br^+, 55), 103 (C_2Br^+, 9), 89 (SF_3^+, 90), 70 (SF_2^+, 8).

3.6.3. $ClC{\equiv}CSF_5$

12 mmol F_5SC_2Li, gelöst in 30 ml n-Pentan, werden bei -196 °C mit 0,93 g Chlor (13,4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einer Tieftemperaturvakuumdestillation (-78 °C/-196 °C) unterworfen. Nicht umgesetztes Chlor in der gaschromatographisch aufzutrennen-

den -196 °C-Fraktion wird durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Gaschromatographie: Temperaturprogramm: 70 °C/20 Minuten; 100 °C/ 6 Minuten; Retentionszeit: 8 Minuten. $ClC{\equiv}CSF_5$ konnte in 23%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Fp.: -69 °C

Kp.: 45 °C; extrapoliert nach $\lg p = 5{,}09 - 1621{,}33\ T^{-1}$ im Bereich von -25,7...+5,7 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 185,9329 $g.mol^{-1}$
ber.: 185,9330 $g.mol^{-1}$ für $C_2{}^{35}ClF_5S$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum
$\delta_A = 72{,}36$; $\delta_B = 82{,}62$; $J_{AB} = 148{,}5$

^{13}C-NMR: $\delta_C = 71{,}25,\ 65{,}13$; $^2J_{F(A)C} = 4{,}9$; $^2J_{F(B)C} = 44{,}6$
$^3J_{F(B)C} = 8{,}6$

IR: (10 cm-Gasküvette, NaCl)
2552(vw), 2230(s), 1594(vw), 1512(vw), 982(vs), 899(vs), 824(vs), 695(m), 618(s), 588(m).

MS: (bezogen auf ^{35}Cl)
m/e = 186 ($SF_5C_2Cl^+$, 81%), 167 ($SF_4C_2Cl^+$, 20), 127 (SF_5^+, 62), 89 (SF_3^+, 100), 78 (FC_2Cl^+, 57), 70 (SF_2^+, 9), 59 (C_2Cl^+, 9).

3.7. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ durch Substitutionsreaktionen

3.7.1. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $IC{\equiv}CSF_5$

a) In einem 25 ml-Kolben werden je 1 g Ag_2CO_3 (3,6 mmol), 1 g CsF (6,6 mmol) und 1 g $IC{\equiv}CSF_5$ (3,6 mmol) in 10 ml Methanol bei RT gerührt, ohne daß eine Reaktion einsetzt. Erst nach 18 Stunden bei 60 °C erkannte man nach Auswertung des NMR-Spektrums, daß eine Reaktion stattgefunden hatte: Addition an die C≡C-Dreifachbindung.

b) Auf 2 g AgF (15,8 mmol) in einem 10 ml-Kolben werden 1,45 g $IC{\equiv}CSF_5$ (5,2 mmol) kondensiert und auf 90 °C erhitzt: keine Reaktion.

c) Ein Pythagoras-Rohr wird mit 4 g AgF beschickt und auf Temperaturen bis 220 °C erhitzt, wobei bei jeder Temperaturerhöhung $IC{\equiv}CSF_5$ langsam über das erhitzte AgF geschickt wird. Das IR-Spektrum zeigt als einzige Veränderung nur SiF_4 an.

d) 1,1 g $IC{\equiv}CSF_5$ (3,9 mmol) und 2,3 g AgF_2 (15,8 mmol) werden 1,5 Stunden auf 50 °C erhitzt, wobei Fluor-Addition an die Dreifachbindung stattfindet.

e) 4,0 g HgF_2 (16,8 mmol) und 1,4 g $IC{\equiv}CSF_5$ (5,0 mmol) werden 18 Stunden bei RT gerührt.

f) 3,5 g CsF (23,0 mmol) und 1,45 g $IC{\equiv}CSF_5$ (5,2 mmol) werden 2 Stunden auf 90 °C erhitzt.

g) Bei RT werden 1,1 g $IC{\equiv}CSF_5$ (4,0 mmol), 1,3 g CsF (8,6 mmol) und 20 ml abs. HMPT[201] 10 Stunden gerührt. Es erfolgt Fluor-Addition an die C≡C-Dreifachbindung.

3.7.2. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus F_5SC_2Li

a) Ein 50 ml-Kolben, welcher 25 ml n-Pentan und ca. 6,6 mmol SF_5C_2Li enthält, wird auf -90 °C gekühlt (CH_2Cl_2 als Kühlflüssigkeit). Im Argongegenstrom werden hierzu 1,1 g XeF_2 (6,5 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgewärmt . Bei -20 °C wird ein weißer Niederschlag bei gleichzeitiger braunroter Verfärbung erkennbar. Eine stärkere Gasentwicklung wird jedoch erst bei 10 °C bemerkt, wobei sich die Lösung wieder aufhellt. Die Reaktionslösung wird nach beendeter Gasentwicklung noch 1 Stunde bei RT nachgerührt. Eine anschließende Tieftemperaturfraktionierung trennt die Reaktionsprodukte vom nunmehr schwarzen Rückstand ab. Als einziges Acetylen können 300 mg SF_5-C≡C-$C{\equiv}CSF_5$ in der -78 °C-Kühlfalle nachgewiesen und durch weitere Fraktionierung isoliert werden. Ausbeute: 15,1%.

b) Ca. 100 ml n-C_6F_{14} werden bei -78 °C mit elementarem Fluor gesättigt und anschließend mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hierauf werden 15 ml -78 °C-kaltes n-Pentan/n-Hexan-Gemisch mit 6,6 mmol SF_5C_2Li im Argongegenstrom pipettiert. Das Reaktionsgemisch wird, nachdem das Kühlbad (flüssiger Stickstoff) entfernt und die Druckausgleichsleitung (Teflon) mit einer nachgeschalteten Kühlfalle von -97 °C (CH_2Cl_2) angebracht wurden, sich selbst überlassen. Sobald das n-Pentan schmilzt, beginnt sich das Gemisch schwarz zu verfärben, um bei RT eine vollkommen schwarze

Suspension zu sein. Die Reaktionsmischung wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe fraktioniert, wobei in der -78 °C-Fraktion nur SF_5-C≡C-C≡C-SF_5 nachgewiesen werden kann.

F_5S-C≡C-C≡C-SF_5 ist ein viskoses Öl, das unter Lichteinwirkung rasch gelb anläuft.

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 68{,}66$; $\delta_B = 81{,}72$; $J_{AB} = 160{,}7$

$\nu_{(C\equiv C)} = 2180\ cm^{-1}$

MS: m/e = 302 ($SF_5C_4SF_5^+$, 57%), 283 ($SF_5C_4SF_4^+$, 71), 194 ($SF_5C_4F^+$, 31), 175 ($SF_4C_4F^+$, 44), 156 ($SF_4C_4F^+$, 26), 137 ($SF_2C_4F^+$, 6), 127 (SF_5^+, 44), 118 (SFC_4F^+, 6), 99 (SC_4F^+, 11), 89 (SF_3^+, 100), 86 (FC_4F^+, 87), 67 (FC_4^+, 14).

3.7.3. Versuche zur Darstellung von FC≡CSF_5 aus C_6H_5HgC≡CSF_5

250 mg PhHgC≡CSF_5 (0,58 mmol) werden zusammen mit 100 mg XeF_2 (0,59 mmol) und 10 ml Ether in einem 25 ml-Kolben bei RT gerührt. Nach 3 Stunden Reaktionsdauer zeigt eine NMR-spektrometrisch untersuchte Probe, daß Fluor-Addition an die Dreifachbindung stattfindet.

3.7.4. Versuche zur Darstellung von FC≡CSF_5 aus SF_5C≡C$Si(CH_3)_3$

a) 0,5 g SF_5C≡C$SiMe_3$ (2,2 mmol) werden mit 5 ml $C_4F_9SO_2F$ in einem 10 ml-Kolben verdünnt und mit 380 mg XeF_2 (2,2 mmol) 19 Stunden bei RT gerührt. Anschließend können sowohl SF_5C≡C$SiMe_3$ und $C_4F_9SO_2F$ durch fraktionierte Kondensation fast quantitativ vom XeF_2 abge-

trennt werden.

b) Zu diesem Kondensat werden 2 g CsF (13,2 mmol) gegeben. Die Suspension wird 15 Stunden bei RT gerührt, wobei sie sich langsam braun verfärbt. Es entstehen fluorierte Kohlenstoffverbindungen, die nicht weiter charakterisiert werden.

c) In einem 25 ml-Zweihalskolben werden 1,5 g $SF_5C{\equiv}CSiMe_3$ (6,7 mmol) auf 25 ml mit $CFCl_3$ verdünnt und auf -78 °C abgekühlt (CH_2Cl_2). Bei dieser Temperatur wird mit Argon stark verdünntes Fluor in die Lösung geleitet. Nach 2 Stunden wird die Fluorierung abgebrochen und der Kolbeninhalt analysiert. Es können nur fluorierte Kohlenstoffverbindungen nicht näher identifizierter Zusammensetzung nachgewiesen werden.

3.7.5. Versuche zur Darstellung von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5C{\equiv}CSn(CH_3)_3$

a) 1 g $SF_5C{\equiv}CSnMe_3$ (3,2 mmol) wird zu 0,5 g XeF_2 (3,0 mmol) und 10 ml CH_3CN, die sich in einem 25 ml-Kolben befinden, kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam erwärmt, wobei Gelbfärbung bei -45 °C auftritt. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Farbintensität zu. Nachdem RT erreicht wurde, werden die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt. Nur $SF_5C_4SF_5$ kann eindeutig nachgewiesen werden. Alle übrigen Produkte sind polymerer Natur.

b) In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 0,5 g $SF_5C{\equiv}CSnMe_3$ (1,6 mmol) auf 100 ml mit $CFCl_3$ verdünnt und auf -78 °C abgekühlt (CH_2Cl_2). Durch diese Lösung wird ein mit Argon stark verdünn-

ter Fluorstrom geleitet. Nach 1 Stunde wird die Fluorierung unterbrochen und der Kolbeninhalt über eine Drehbandkolonne mit nachgeschalteter -120 °C-kalter Kühlfalle destilliert. Während die Kühlfalle nur etwas $CFCl_3$ enthält, wird im Destillationssumpf neben nicht weiter charakterisierten fluorierten Polymeren nur $SF_5C_4SF_5$ nachgewiesen.

3.8. Darstellung von Ethyl- und Vinylschwefelpentafluoriden

3.8.1. $SF_5CH=CClF$

$SF_5CH_2CCl_2F$

In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 43 g $CH_2=CClF$[193] (0,53 mol), 89,2 g $SClF_5$ (0,55 mol) und 350 g $CFCl_3$ kondensiert. Vor dem Auftauen wird der aufgesetzte Intensivkühler, dem zur Sicherheit eine -78 °C-Kühlfalle nachgeschaltet wird, mit Kühlsole (-60 °C/CH_3OH) beschickt. Nachdem auf diese Weise ein Entweichen der gasförmigen Ausgangsprodukte vermieden wird, bestrahlt man die Reaktionslösung mit UV-Licht >350 nm. Das Innenthermometer zeigt nach einer Bestrahlungsdauer von 17 Stunden eine Temperatur von 22 °C an, so daß die Reaktion unterbrochen und an der Drehbandkolonne aufgetrennt wird. Es können 60,5 g $SF_5CH_2CCl_2F$, entsprechend 46,6% Ausbeute, isoliert werden. Das nichtumgesetzte $SClF_5$ wird in einer nachgeschalteten -78 °C-Kühlfalle aufgefangen und kann wieder verwendet werden, so daß die Ausbeute entsprechend zu korrigieren ist.

Kp.: 102...3 °C

^{19}F-NMR: ($CFCl_3$ als interner Standard)

$\delta_A = 77,20$; $\delta_B = 68,66$; $J_{AB} = 150,6$

$\delta_{F_C} = -59,19$ (17 Linien); $J_{FF} \approx 6$

^{1}H-NMR: δ = 4,46 (9 Linien); J_{HF_c} = 12,2; J_{HF_s} = 7,1

IR: (10 cm-Gasküvette, NaCl)
3055(w), 3005(w), 1417(m), 1327(m), 1258(m), 1164(s), 1089(m), 1055(vs), 1000(m), 940(vs), 914(s), 888(vs), 862(vs), 836(s), 766(m), 727(m), 711(m), 700(m), 681(m), 648(s), 617(s), 573(w).

MS: m/e = 207 ($SF_5CH_2CClF^+$, 11%), 127 (SF_5^+, 44), 115 ($CH_2CCl_2F^+$, 45), 108 (SF_4^+, 2), 101 (CCl_2F^+, 55), 99 (FCH_2CClF^+, 100), 95 ($C_2HCl_2^+$, 22), 89 (SF_3^+, 66), 80 ($C_2H_2ClF^+$, 32), 79 (C_2HClF^+, 42), 70 (SF_2^+, 11), 49 (CH_2Cl^+, 14), 45 ($C_2H_2F^+$, 39), 44 (C_2HF^+, 16).

$SF_5CH=CClF$

In einem 250 ml-Kolben werden 69 g K_2CO_3 (0,5 mol) in 100 ml Cyclohexanon suspendiert und mit 59 g $SF_5CH_2CCl_2F$ (0,24 mol) versetzt. Anschließend wird ein wasserbeschickter Intensivkühler aufgesetzt und die Reaktionsmischung auf 75 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird sie 16 Stunden gerührt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte zieht man dann im Hochvakuum in eine stickstoffgekühlte Falle und unterwirft sie einer Rektifikation über eine Drehbandkolonne. In 58%iger Ausbeute werden 29,1 g $SF_5CH=CClF$ gewonnen.

Kp.: 66 °C

^{19}F-NMR: δ_A = 75,87; δ_B = 67,73; J_{AB} = 146,5
δ_{F_c} = -58,44; $J_{F_BF_c}$ = 19,7; $J_{F_AF_c}$ = 3,2

^{1}H-NMR: δ = 6,00; J_{HF_c} = 22,0; J_{HF_s} = 7,0

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):

3145(m), 1676(s), 1532(w), 1304(s), 1158(m), 1108(vs), 959(m), 918(vs), 887(vs), 853(vs), 800(m), 756(vs), 728 (m), 670(s), 619(vs), 575(w).

MS: m/e = 206 ($SF_5CHCClF^+$, 41%), 187 ($SF_4CHCClF^+$, 10), 171 (SF_5CHCF^+, 35), 127 (SF_5^+, 68), 108 (SF_4^+, 3), 98 ($FCHCClF^+$, 87), 89 (SF_3^+, 100), 79 (C_2HClF^+, 73), 70 (SF_2^+, 32), 67 ($CHClF^+$, 20), 63 ($C_2HF_2^+$, 9), 60 (C_2HCl^+, 14), 51 (CHF_2^+, 11), 48 ($CHCl^+$, 9), 45 ($C_2H_2F^+$, 20), 44 (C_2HF^+, 77).

3.8.2. $SF_5CF=CHF$

$SF_5CHFCHClF$

In eine 10 mm durchmessende Ampulle werden 2,75 g CHF=CHF[195] (43 mmol) und 7 g $SClF_5$ (43 mmol) kondensiert. Nach dem Abschmelzen wird der Ampulleninhalt 70 Stunden mit UV-Licht >350 nm bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wird durch zweimalige Tieftemperaturvakuumfraktionierung über -78 °C/-196 °C von leicht flüchtigen Anteilen befreit. Das jeweils in der -78 °C-Falle befindliche Produkt wird abschließend von eventuellen höhermolekularen Verunreinigungen durch nochmalige fraktionierte Kondensation über -40 °C/-196 °C befreit. Der -196 °C-Kühlfalle werden 4,5 g $SF_5CHFCHClF$ in 46,3%iger Ausbeute entnommen.

Kp.: 86,4 °C; extrapoliert nach $\lg p = 4{,}628 - 1662{,}17\ T^{-1}$ im Bereich von -5,2...+13,2 °C

^{19}F-NMR: $\delta_A = 70{,}85$; $\delta_B = 49{,}65$; $J_{AB} = 144{,}0$

$\delta_{F_1} = -154{,}25$; $\delta_{F_2} = -173{,}29$; $J_{F_1F_2} < 0{,}1$; $J_{F_BF_1} = 10{,}8$

^{1}H-NMR: δ_{H_1} = 5,86; δ_{H_2} = 6,76; $J_{H_1H_2}$ = 15,6; $J_{H_2F_2}$ = 43,0
$J_{H_1F_1}$ = 46,4; $J_{H_1F_2}$ = 13,7

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):
3029(w), 1549(vw), 1503(w), 1484(w), 1366(m), 1285(m), 1217(m,Sch), 1183(m), 1145(m), 1112(s), 1069(m), 1055(m, Sch), 949(s), 930(s,Sch), 922(s), 891(vs), 834(s), 799 (m), 765(m), 728(s), 669(m), 611(s), 580(w), 552(w).

MS: m/e = 140 (SF_5CH^+, 36%), 127 (SF_5^+, 49), 117 (CF_2CHClF^+, 22), 99 ($CHFCHClF^+$, 100), 98 ($C_2HF_2Cl^+$, 10), 89 (SF_3^+, 100), 79 (C_2HClF^+, 38), 67 ($CHClF^+$, 79), 64 ($C_2H_2F_2^+$, 18), 51 (CHF_2^+, 8).

$SF_5CF=CHF$

75 g KOH-Plätzchen werden in einen 250 ml-Kolben gegeben. Nach dem Aufsetzen einer Hahnolive evakuiert man den Kolben und kondensiert daraufhin 1 g $SF_5CHFCHClF$ (4,4 mmol) ein. Der Kolbeninhalt wird auf RT erwärmt und 3,5 Stunden bei dieser Temperatur unter gelegentlichem Schütteln belassen. Danach zieht man das Reaktionsprodukt über eine mit Sicapent gefüllte Umkehrfritte in eine stickstoffgekühlte Falle. Aus dieser werden 800 mg $SF_5CF=CHF$ in 95,3%iger Ausbeute entnommen.

^{19}F-NMR: δ_A = 78,93; δ_B = 64,58; J_{AB} = 149,3
δ_C = -147,05; δ_D = -160,49

^{1}H-NMR: δ = 6,95 (Multiplett)

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):
3145(w), 3105(w), 1718(m), 1658(w), 1617(w), 1360(m), 1235(s), 1200(s), 903(vs), 820(s), 789(w), 773(w), 753 (m), 701(m), 660(m), 615(s).

MS: m/e = 190 (SF_5CFCHF^+, 36%), 171 (SF_4CFCHF^+, 25), 127 (SF_5^+, 39), 89 (SF_3^+, 100), 82 (CF_2CHF^+, 32), 63 ($C_2HF_2^+$, 27).

Molmassenbestimmung: gef.: 189,9691 $g.mol^{-1}$
ber.: 189,9687 $g.mol^{-1}$

3.8.3. $SF_5CClFCCl_2F$

Ein 4 l-Kolben wird mit einem Quarzfinger und mit einer Hahnolive bestückt. Nach dem Evakuieren kondensiert man 11,8 g CClF=CClF[196] (0,12 mol) und 16,7 g $SClF_5$ (0,10 mol) ein und bestrahlt das Gasgemisch mit UV-Licht von 254 nm über 16,5 Stunden hinweg. Durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation werden die Reaktionsprodukte vorgetrennt. Während in der -196 °C-Falle nicht umgesetztes $SClF_5$ und CClF=CClF aufgefangen werden, besteht der Inhalt der -78 °C-Falle aus höhermolekularen Verbindungen. Diese werden unter einem Druck von 100 mbar über eine Drehbandkolonne getrennt. In 33%iger Ausbeute werden 10 g $SF_5CClFCCl_2F$ aufgefangen.

Kp.: 44 °C bei 100 mbar

^{19}F-NMR: δ_A = 66,95; δ_B = 51,79; J_{AB} = 147,3
δ_C = -70,22; δ_D = -84,70

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):
1582(w), 1514(w), 1500(vw), 1284(m, Sch), 1210(m), 1183(s), 1167(s), 1139(2), 1120(m), 1098(m), 1046(s), 1038(s), 981 (m, Sch), 936(vs), 908(vs), 887(s,Sch), 868(vs), 835(s), 798(s), 741(vs), 697(s), 610(vs), 592(m).

MS: m/e = 167 ($C_2Cl_3F_2^+$, 41%), 153 ($C_2F_3Cl_2^+$, 52), 132 ($C_2Cl_2F_2^+$, 37), 127 (SF_5^+, 33), 101 (CCl_2F^+, 100), 89 (SF_3^+, 32), 85 ($CClF_2^+$, 13), 82 (CCl_2^+, 13), 66 ($CClF^+$, 10), 47 (CCl^+, 11).

3.8.4. $SF_5CBr=CF_2$

$SF_5CHBrCBrF_2$

In einem 50 ml-Kolben werden zu 20,8 g Br_2 (0,13 mol) 24,7 g $SF_5CH=CF_2$ [179] (0,13 mol) kondensiert. Der Kolben wird verschlossen und mittels eines Wasserbades, das mit einem von Wasser durchflossenen, kupfernen U-Rohr gekühlt wird, auf ca. 18 °C temperiert. Bei dieser Temperatur wird der Kolbeninhalt 40 Stunden gerührt, wobei er von Zeit zu Zeit mit weichem UV-Licht bestrahlt wird; insgesamt 24,5 Stunden. Die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte, sowie entstandenes $SBrF_5$ und S_2F_{10} werden im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und über -196 °C aufgefangen. $SF_5CHBrCBrF_2$ wird durch Rektifikation über eine Drehbandkolonne gereinigt. In 74,8%iger Ausbeute erhält man 34 g.

Kp.: 72...3 °C bei 158 mbar

^{19}F-NMR: $\delta_A = 72,54$; $\delta_B = 72,54$; $J_{AB} = 148,5$
$\delta_C = -46,80$; $\delta_D = -53,98$; $J_{BC} = 14,7$; $J_{BD} = 12,2$; $J_{CD} = 170,9$

^1H-NMR: $\delta = 5,98$; $J_{HB} = 8,7$

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):
3045(vw), 1298(m), 1216(s), 1155(m), 1140(s), 1047(s), 1025(w), 977(s), 917(s), 895(vs), 830(m), 816(m), 800(m), 766(m), 745(m), 710(w), 680(m), 633(w), 595(m), 570(w).

MS (bezogen auf Br-79):

m/e = 348 ($SF_5CHBrCBrF_2^+$, 0,3%), 269 ($SF_5CHBrCF_2^+$, 0,8), 221 ($CHBrCBrF_2^+$, 13), 161 ($C_2HBrF_3^+$, 100), 142 ($C_2HBrF_2^+$, 38), 129 ($CBrF_2^+$, 4), 127 (SF_5^+, 18), 111 ($CHBrF^+$, 13), 92 ($CHBr^+$, 3), 91 (CBr^+, 4), 89 (SF_3^+, 77), 63 ($C_2HF_2^+$, 8)

$SF_5CBr=CF_2$

In einem 250 ml-Kolben werden 15 g Na_2CO_3 (0,14 mol) in 100 ml Cyclohexanon suspendiert und mit 19,7 g $SF_5CHBrCBrF_2$ (0,06 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt, wobei der Umsatz NMR-spektrometrisch verfolgt wird. Nach 68 Stunden erkennt man, daß nur noch geringe Mengen der Ausgangsverbindung vorliegen. Der feste Reaktionsrückstand wird abgetrennt, indem die flüchtigen Produkte im Hochvakuum in eine -196 °C-kalte Falle kondensiert werden. Anschließend destilliert man den Falleninhalt über eine Drehbandkolonne auf, wobei $SF_5CBr=CF_2$ in 85,8%iger Ausbeute isoliert wird: 13,0 g.

Kp.: 70 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 267,8795 $g.mol^{-1}$

ber.: 267,8793 $g.mol^{-1}$ für $C_2{}^{79}BrF_7{}^{32}S$

^{19}F-NMR: δ_A = 72,2; δ_B = 63,7; J_{AB} = 151,4; J_{BC} = 11,8; δ_C = -77,2; δ_D = -64,2; J_{BD} = 19,6; J_{AD} = 2,8; J_{CD} = 12,2

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):

3040(vw), 2765(vw), 2694(vw), 2648(w), 2102(vw), 2030(vw), 1939(vw), 1870(vw), 1792(w), 1724(vs), 1654(w), 1581(vw), 1502(w), 1446(vw), 1369(vw), 1335(vs), 1294(vw), 1271(w), 1222(vw), 1205(vw), 1196(vw), 1130(vw), 1060(s), 1053(s,Sch), 983(s), 901(vs), 885(s,Sch), 837(vs), 702(s), 641(m), 610(m), 583(w).

MS (bezogen auf Br-79):

m/e = 268 ($SF_5CBrCF_2^+$, 52%), 179 ($C_2BrF_4^+$, 11), 160 ($C_2BrF_3^+$, 50), 141 ($C_2BrF_2^+$, 54), 129 ($CBrF_2^+$, 6), 127 (SF_5^+, 11), 122 (C_2BrF^+, 2), 110 $CBrF^+$, 5), 91 (CBr^+, 10), 89 (SF_3^+, 100), 81 ($C_2F_3^+$, 4), 70 (SF_2^+, 4).

3.8.5. $SF_5CBr=CBrF$

In einem 100 ml-Edelstahlautoklaven werden 0,4 g BrF_3 (2,9 mmol) und 0,45 g Br_2 (2,8 mmol) getropft. Der Autoklav wird verschlossen und auf -196 °C eingekühlt. Nachdem er evakuiert wurde, werden 2 g $SF_5C{\equiv}CBr$ (8,7 mmol) einkondensiert. Anschließend läßt man das System ohne zusätzliche Heizenergiezufuhr erwärmen. Nach weiteren 2 Stunden bei RT werden die Reaktionsprodukte in eine Kühlfalle kondensiert. Vom ebenfalls entstandenen $SF_5CBr=CBr_2$ können die $SF_5CBr=CBrF$-Isomeren durch einfache Tieftemperaturvakuumdestillation getrennt werden. In 73,5%iger Ausbeute entstehen 2,1 g $SF_5CBr=CBrF$.

Molmassenbestimmung: gef.: 327,7991 $g.mol^{-1}$

ber.: 327,7992 $g.mol^{-1}$ für $C_2{}^{79}Br_2F_6{}^{32}S$

^{19}F-NMR: δ_A = 75,12; δ_B = 65,11; J_{AB} = 154,2

δ_C = -45,81; J_{BC} = 14,7

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):

1601(w), 1156(w), 974(w), 897(vs), 867(w), 822(s), 768(w), 725(m), 694(w), 611(s).

MS (bezogen auf Br-79):

m/e = 328 ($SF_5CBrCBrF^+$, 23%), 249 ($SF_5C_2FBr^+$, 2), 220 ($CBrF-CBrF^+$, 52), 201 ($C_2Br_2F^+$, 36), 182 ($C_2Br_2^+$, 4), 141 ($C_2BrF_2^+$, 30), 127 (SF_5^+, 32), 122 (C_2BrF^+, 34), 91 (CBr^+, 11), 89 (SF_3^+, 49), 62 ($C_2F_2^+$, 3), 43 (C_2F^+, 37).

$SF_5CBr=CBr_2$:

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum

$\delta_A = 76,92$; $\delta_B = 64,17$; $J_{AB} = 153,8$

MS (aus dem MS von $SF_5C_2Br_2F$):

m/e = 388 ($M^+ = SF_5C_2Br_3^+$, 1%), 280 ($C_2Br_3F^+$, 1), 261 ($C_2Br_3^+$, <1)

3.9. Beschreibung der Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ durch Eliminierungsreaktionen

3.9.1. Versuche zur Synthese von $FC\equiv CSF_5$ aus $SF_5CH=CClF$

a) 50 g KOH-Plätzchen werden in einen 250 ml-Kolben eingewogen, mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und evakuiert. Hierauf werden 0,43 g $SF_5CH=CClF$ (2,1 mmol) kondensiert. Wärmt man den Kolbeninhalt auf RT auf, ist keine Reaktion zu erkennen. Erst anfönen bewirkt eine bräunliche Verfärbung der KOH-Plätzchen. Die Reaktionsprodukte, die über Sicapent abgesaugt werden, enthalten aber nur $SF_5CHCClF$. Insgesamt werden 0,2 g zurückgewonnen.

b) Ein Quarzrohr wird mit gestoßenem KOH beschickt und evakuiert. Danach wird es sukzessive auf 130 °C erwärmt, wobei bei jedem Temperatursprung $SF_5CH=CClF$ darübergeleitet wird.

c) 12,2 g KOH werden in 124 g Ethanol gelöst. 50 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und nachgeschalteter Kühlfalle von -78 °C gegeben und auf -78 °C abgekühlt. Hierzu werden tropfenweise 3,0 g $SF_5CH=CClF$ (14,5 mmol) gegeben. Nach der vollständigen Zugabe des $SF_5CH=CClF$ erwärmt man den Kolbeninhalt langsam. Dabei beobachtet man, daß bei -30 °C ein weißer Niederschlag entsteht und daß sich die Lösung bei -10 °C gelb verfärbt. Nach dem Erreichen der RT wird der flüchtige Kolbeninhalt durch fraktionierte Tieftemperaturvakuumkondensation über -40/-78/ und -196 °C-kalte Fallen aufgetrennt. Aus der -40 °C-Falle entnimmt man 1,8 g einer angenehm riechenden, farblosen Flüssigkeit: $SF_5CH_2COOCH_2CH_3$; entsprechend 57,9% Ausbeute.

Fp.: -81 °C

Molmassenbestimmung: gef.: 214,0083 $g.mol^{-1}$
ber.: 214,0087 $g.mol^{-1}$

^{19}F-NMR: AB_4-Spektrum
$\delta_A = 79,47$; $\delta_B = 69,76$; $J_{AB} = 148,1$

^1H-NMR: $\delta = 4,41$ (2H, Qt); 4,18 (2H, Q); 1,11 (3H, T)
$J_{FH} = 8,0$; $J_{HH} = 7,2$

IR (10 cm-Gasküvette, NaCl):
3000(m), 2910(m), 1773(s), 1380(w), 1318(s), 1267(m), 1170(s), 1050(m), 964(w), 908(s), 884(vs), 672(m).

MS: m/e = 214 ($SF_5CH_2CO_2C_2H_5^+$, 4%), 199 ($SF_5CH_2CO_2CH_2^+$, 2), 194 ($SF_4CHCO_2C_2H_5^+$, 7), 187 ($SF_5CH_2CO_2H_2^+$, 3), 170 ($SF_5C_3H_7^+$, 4), 169 ($SF_5CH_2CO^+$, 100), 167 ($SF_4CHCO_2H_2^+$, 6), 149

(SF_4CHCO^+, 7), 127 (SF_5^+, 11), 89 (SF_3^+, 58), 87 (CH_2-$CO_2C_2H_5^+$, 24), 86 ($C_4H_6O_2^+$, 10), 61 ($C_2H_2FO^+$, 31), 59 (C_2FO^+, 23), 45 ($C_2H_5O^+$, 40), 43 (C_2F^+, 25).

d) Ein 100 ml-Kolben mit nachgeschalteter Kühlfalle von -78 °C und aufgesetztem Tropftrichter wird mit 50 ml CH_2Cl_2 und 4 g Kalium-tert.-butylat (35,7 mmol) beschickt. Nachdem die Suspension auf -20 °C abgekühlt ist, tropft man langsam 1,5 g $SF_5CH=CClF$ (7,3 mmol) hinzu. Dabei färbt sich das Lösungsmittel sofort braun. Der Kolbeninhalt wird nach vollständiger $SF_5CH=CClF$-Zugabe auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur noch 1 Stunde nachgerührt. In der Reaktionslösung ist neben $SF_5CH=CClF$ nur $ClC{\equiv}CSF_5$ nachzuweisen.

3.9.2. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CF=CHF$

a) 0,39 g $SF_5CF=CHF$ (2,1 mmol) werden zu 10 ml abs. Ether und 2 ml 1,22 molarer CH_3MgI-Lösung in Ether kondensiert. Die Reaktionslösung wird 18 Stunden am Rückfluß gesiedet.

b) In eine 10 mm-Ampulle werden auf ca. 1 cm 1,4 molares nBuLi (in n-Hexan) 2 cm n-Pentan und 200 mg $SF_5CF=CHF$ (1,1 mmol) kondensiert. Nach dem Abschmelzen wird der Reaktionsverlauf NMR-spektrometrisch bei verschiedenen Temperaturen (von -80 °C bis RT) verfolgt.

3.9.3. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CBr{=}CF_2$

a) 1 g aktivierter Zink-Staub[202] (15,3 mmol) und 20 ml abs. Diglyme werden mit 1,9 g $SF_5CBr{=}CF_2$ (7,1 mmol) am Rückfluß gesiedet.

b) Ein mit Magnesium-Staub beschicktes Stahlrohr wird sukzessive auf 360 °C erhitzt. Bei jedem Temperatursprung wird hierüber $SF_5CBr{=}CF_2$ geleitet.

c) In einem 5 mm-NMR-Rohr werden je 1 cm nBuLi (1,4 molar in n-Hexan), Methylcyclohexan und $SF_5CBr{=}CF_2$ überschichtet und von -100 °C bis RT im NMR-Spektrometer vermessen.

d) 300 mg Natrium enthaltendes Natriumamalgam (13,1 mmol) wird mit 20 ml abs. Ether überschichtet und zusammen mit 1 g $SF_5CBr{=}CF_2$ (3,7 mmol) am Rückfluß gesiedet.

e) 2 g $SF_5CBr{=}CF_2$ (7,4 mmol), 5 g Zn-Staub (76,5 mmol) und 20 ml Önanthsäure werden am Rückfluß gesiedet.

f) Unter inerten Bedingungen werden zu 1,3 g $CrCl_2$ (10,6 mmol) 1,2 g $SF_5CBr{=}CF_2$ (4,5 mmol) kondensiert und 18 Stunden auf 100 °C erhitzt.

3.9.4. Versuche zur Synthese von $FC{\equiv}CSF_5$ aus $SF_5CBr{=}CBrF$

a) 1 g Magnesium-Staub (41,1 mmol), 10 ml abs. Diglyme und 0,5 g $SF_5CBr{=}CBrF$ (1,5 mmol) werden am Rückfluß gesiedet.

b) Ein mit Mg-Staub beschicktes Glasrohr wird sukzessive auf 250 °C erhitzt, wobei nach jeder Temperaturerhöhung $SF_5CBr{=}CBrF$ hindurchgeleitet wird.

c) 0,5 g $SF_5CBr{=}CBrF$ (1,5 mmol), 1 g aktivierter Zink-Staub[202] und 10 ml abs. Diglyme werden am Rückfluß gesiedet.

d) $SF_5CBr{=}CBrF$ wird über erhitzten, aktivierten Zink-Staub bei Temperaturen bis 200 °C geleitet.

4. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

1. Über die Trimerisierung von $HC{\equiv}CSF_5$ zu 1,3,5- und 1,2,4-Tris-(pentafluorthio)benzol wird berichtet. Beide Verbindungen werden eindeutig charakterisiert. Die Umwandlung in Valenzisomere des Benzols wurde nicht beobachtet.
2. Die Synthese von Cobaltcarbonylkomplexen mit (Pentafluorthio)-acetylen-Liganden wird beschrieben. $Co_2(CO)_6F_5SC_2H$, $Co_2(CO)_6F_5SC_2SF_5$, $Co_2(CO)_6F_5SC_2Si(CH_3)_3$ und $Co_2(CO)_4(F_5SC_2H)_3$ werden isoliert und anhand ihrer physikalischen Eigenschaften beschrieben. Die Natur des gleichfalls entstehenden $Co_2(CO)_5(F_5SC_2H)_2$ bleibt unklar.
3. Von $Co_2(CO)_4(F_5SC_2H)_3$ liegt eine vollständige Strukturuntersuchung vor. Es handelt sich um eine $Co_2(CO)_4$-Einheit, die von einer Kohlenstoff-Sechserkette helical überbrückt wird.
4. Folgende Acetylenderivate werden dargestellt und ihre Eigenschaften näher untersucht: $SF_5C{\equiv}CLi$, $SF_5C{\equiv}CMgI$, $SF_5C{\equiv}CI$, $SF_5C{\equiv}CBr$, $SF_5C{\equiv}CCl$, $SF_5C{\equiv}CSi(CH_3)_3$, $SF_5C{\equiv}CSn(CH_3)_3$ und $SF_5C{\equiv}CHgC_6H_5$.
5. Die Synthesen neuer Ethyl- und Vinylschwefelpentafluoride werden beschrieben: $SF_5CH_2CCl_2F$, $SF_5CH{=}CClF$; $SF_5CHFCHFCl$, $SF_5CHBrCBrF_2$, $SF_5CBr{=}CF_2$; $SF_5CClFCCl_2F$; $SF_5CBr{=}CBr_2$; $SF_5CF{=}CBr_2$; $SF_5CBr{=}CBrF$
6. $FC{\equiv}CSF_5$ kann weder durch Substitutions- noch durch Eliminierungsreaktionen hergestellt werden. Auch als Intermediäres kann es nicht nachgewiesen, sondern nur postuliert werden.
7. Der stabilisierende Einfluß der SF_5-Gruppe in Acetylenen wird diskutiert.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1) M. BERTHELOT, Liebigs Ann. Chem. 139 (1866) 273
2) M. BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 9 (1866) 446
3) M. BERTHELOT, Compt. Rend. 111 (1890) 471
4) H.G. VIEHE, Angew. Chem. 77 (1965) 768
5) R. FUKS, H.G. VIEHE in H.G. VIEHE: "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker Inc., New York 1969, S. 425
6) W.REPPE, O.SCHLICHTING, K.KLAGER, T.TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560 (1948) 1
7) E.E. VAN TAMELEN, Angew. Chem. 77 (1965) 759
8) W. HÜBEL in I. WENDER, P. PINO, eds. "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Vol.1, Wiley (Interscience), New York 1968
9) P.M. MAITLIS, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 93
10) G. MAIER, Angew. Chem. 86 (1974) 491
11) M.G. BARLOW, R.N. HAZELDINE, R. HUBBARD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 202
12) D.M. LEMAL, J.V. STAROS, V. AUSTEL, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969)3373
13) M.G. BARLOW, R.N. HAZELDINE, R. HUBBARD, J.Chem. Soc. (C) 1970, 1232
14) D.M. LEMAL, L.H.DUNLAP, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 6562
15) N.S. ZEFIROV, A.S. KOZ'MIN, A.V. ABRAMENKOV, Russ. Chem Rev. 47 (1978) 163
16) G. MAIER, S. PFRIEM, U. SCHÄFER, R. MATUSCH, Angew. Chem. 90 (1978) 552
17) G. MAIER, S. PFRIEM, U. SCHÄFER, K.-D. MALSCH, R. MATUSCH, Chem. Ber. 114 (1981) 3965
18) H.G. VIEHE, R. MERENYL, J.F.M. OTH, P. VALANGE, Angew. Chem. 76 (1964) 888
19) H.G. VIEHE, R. MERENYL, J.F.M. OTH, J.R. SENDERS, P.VALANGE, Angew. Chem. 76 (1964) 922
20) B. PÖTTER, K. SEPPELT, Angew. Chem. 96 (1984) 138
21) B. PÖTTER, K. SEPPELT, A. SIMON, E.-M. PETERS, B. HETTICH, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 980
22) J.E. BOGGS, Inorg. Chem. 23 (1984) 3577
23) G. KLEEMANN, K. SEPPELT, Angew. Chem. 90 (1978) 547
24) H.BOCK, J.E. BOGGS, G. KLEEMANN, D. LENTZ, H. OBERHAMMER, E.M. PETERS, K. SEPPELT, A. SIMON, B. SALOUKI Angew. Chem.

91 (1979) 1008
25) S.SUNDER, H.H. EYSEL, G. KLEEMANN, K. SEPPELT, Inorg. Chem. 11 (1979) 3208
26) A. SIMON, E.-M. PETERS, D. LENTZ, K. SEPPELT, Z. Anorg. Allg. Chem. 468 (1980) 7
27) B. PÖTTER, K. SEPPELT, Inorg. Chem. 21 (1982) 3147
28) G. KLEEMANN, K. SEPPELT, Chem. Ber. 116 (1983) 645
29) N.L. ALLINGER, M.P. CAVA, D.C. DE JONGH, C.R. JOHNSON, N.A. LEBEL, C.L. STEVENS, Organische Chemie, Walther de Gruyter & Co. Berlin 1980, S. 531
30) J.D. COYLE in S. PATAI (ed.) "The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond" , John Wiley, New York 1978, S. 523
31) R. HOFFMANN, R.B. WOODWARD, Acc. Chem. Res. 1 (1968) 17
32) H. SPIESECKE, W.G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. 35 (1961) 722
33) P.T. NARASIMHAN, M.T. ROGERS, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5983
34) G. KLEEMANN, K. SEPPELT, Chem. Ber. 112 (1979) 1140
35) G. KLEEMANN, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1982
36) R.K. HARRIS, K.J. PACKER, J. Chem. Soc. 1961, 4736
37) C.I. MERRILL, S.M. WILLIAMSON, G.H. CADY, D.F. EGGERS Jr., Inorg. Chem. 1 (1962) 215
38) K. SEPPELT, Z. Anorg. Allg. Chem. 399 (1973) 65
39) M. TSUKADA, S. SHIDA, Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970) 3621
40) S. SHIDA, M. TSUKADA, Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970) 2740
41) J. FREEAR, A.E. TIPPING, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 1074
42) W. REPPE, W.J. SCHWECKENDIECK, Liebigs Ann. Chem. 560 (1948) 104
43) S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Adv. Organomet. Chem. 14 (1976) 245
44) G.M. WHITESIDES, W.J. EHMANN, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 3800
45) T. MASUDA, T. HIGASHIMURA, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 51
46) A. EFRATY, Chem. Rev. 77 (1977) 691
47) W. HÜBEL, C. HOOGZAND, Chem. Ber. 93 (1960) 103
48) E. WEISS, W. HÜBEL, R. MERÉNYI, Chem. Ber. 95 (1962) 1155
49) R.S. DICKSON, P.J. FRASER, Adv. Organomet. Chem. 12 (1974) 323
50) U. KRÜERKE, W. HÜBEL, Chem. Ber. 94 (1961) 2829
51) K.P.C. VOLLHARDT, Acc. Chem. Res. 10 (1977) 1
52) H. BÖNNEMANN, Angew. Chem. 90 (1978) 517
53) E. MÜLLER, Synthesis, 1974, 761
54) G. SCHRÖDER, Cyclooctatetraene, Verlag Chemie, Weinheim 1965
55) M.R. CHURCHILL, R. MASON, Adv. Organomet. Chem. 5 (1967) 93

56) V. D. REIKSFELD, K.L. MAKOVESTSKII, Usb. Khim. Zh. 35 (1966) 1204
57) H. BÖNNEMANN, Angew. Chem. 97 (1985) 264
58) K.P.C. VOLLHARDT, Angew. Chem. 96 (1984) 525
59) F.L. BOWDEN, A.B.P. LEVER, Organomet. Chem. Rev. 3 (1968) 227
60) L.P. YUR'EVA, Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 95
61) R.D. STEPHENS, J. Org. Chem. 38 (1973) 2260
62) J. HAMBRECHT, E. MÜLLER, Z. Naturforsch. B32 (1977) 68
63) J.P. COLMAN, L.S. HEGEDUS, Prinziples and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Menlo Park 1980
64) A.D. BERRY, R.A. DE MARCO, Inorg. Chem. 21 (1981) 457
65) F.A. COTTON, G. WILKINSON, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 1304
66) H. KIMLING, A. KREBS, Angew. Chem. 84 (1972) 952
67) A.T. BLOMQUIST, P.M. MAITLIS, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 2329
68) R. HÜTTEL, H.J. NEUGEBAUER, Tetrahedron Lett. 1964, 3541
69) T. HOSOKAWA, I. MORITANI, Tetrahedron Lett. 1969, 3021
70) H. DIETL, P.M. MAITLIS, J.Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 481
71) M. AVRAM, E. AVRAM, G.D. MATEESCU, I.G. DINOLESCU, F. CHIRALEU, C.D. NENITZESCU, Chem. Ber. 102 (1969) 3996
72) M. AVRAM, I.G. DINULESCU, G.D. MATEESCU, C.D. NENITZESCU, Rev. Roum. Chim. 14 (1969) 1191
73) G. DÄNDLIKER, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1482
74) T. MASUDA, T. MOURI, T. HIGASHIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan 53 (1980) 1152
75) J.L. DAVIDSON, D.W.A. SHARP, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2531
76) G.M. HOLTZAPPLE, P.S. WOON, M.F. FARONA, Inorg. Nucl. Chem. Letters 12 (1976) 623
77) J.L. DAVIDSON, M. GREEN, F.G.A. STONE, A.J. WELCH, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 738
78) J.L. DAVIDSON, M. GREEN, D.W.A. SHARP, F.G.A. STONE, A.J. WELCH, J.Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 706
79) S.A.R. KNOX, R.F.D. STANSFIELD, F.G.A. STONE, M.J. WINTER, P. WOODWARD, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1978, 221
80) J.L. DAVIDSON, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 113
81) H.W. STERNBERG, H. GREENFIELD, R.A. FRIEDEL, J. WOTIZ, R. MARKBY, I. WENDER, J.Am. Chem. Soc. 76 (1954) 1457

82) H. GREENFIELD, H.W. STERNBERG, R.A. FRIEDEL, J.H. WOTIZ, R. MARKBY, I. WENDER, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 120
83) H.W. STERNBERG, J.G. SHUKYS, C.D. DONNE, R. MARKBY, R.A. FRIEDEL, I. WENDER, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 2339
84) G. CETINI, O. GAMBINO, R. ROSSETTI, E. SAPPA, J. Organomet. Chem. 8 (1967) 149
85) J.L. DAVIDSON, D.W.A. SHARP, J. Organomet. Chem. 80 (1974) C 39
86) G. VARADI, G. PALYI, Inorg. Chim. Acta 20 (1976) L 33
87) E.R.F. GESING, J.P. TANE, K.P.C. VOLLHARDT, Angew. Chem. 92 (1980) 1057
88) J.R. FRITCH, K.P.C. VOLLHARDT, Organometallics 1 (1982) 590
89) W. HÜBEL, R. MERÉNYI, Chem. Ber. 96 (1963) 930
90) R.D.W. KEMMITT, D.R. RUSSELL in G.WILKINSON (ed.) "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 5, Pergamon Press Ltd. Oxford 1982, S. 192
91) Y. IWASHITA, Inorg. Chem. 9 (1970) 1178
92) A.B. ANDERSON, Inorg. Chem. 15 (1976) 2598
93) G. BOR, Chem. Ber. 96 (1963) 2644
94) Y. IWASHITA, F. TAMURA, A. NAKAMURA, Inorg. Chem. 8 (1969) 1179
95) G. BOR, S.F.A. KETTLE, P.L. STANGHELLINI, Inorg. Chim. Acta 18 (1976) L 18
96) G. VÁRADI, I. VECSEI, A. VIZI-OROSZ, G. PÁLYI, A.G. MASSEY, J. Organomet. Chem. 114 (1976) 213
97) S.F.A. KETTLE, P.L. STANGHELLINI, Inorg. Chem. 16 (1977) 753
98) A. MEYER, M. BIGORGNE, Organometallics 3 (1984) 1112
99) F.A. COTTON, J.D. JAMERSON, B.R. STULTS, J. Am. Chem.Soc. 98 (1976) 1774
100) E.L. MUETTERTIES, W.R. PRETZER, M.G. THOMAS, B.F. BEIER, D.L. THORN, V.W. DAY, A.B. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2090
101) R.S. DICKSON, P.J. FRASER, Austral. J. Chem. 23 (1970) 475
102) R.S. DICKSON, P.J. FRASER, B.M. GRAFEHOUSE, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2278
103) O.S. MILLS, G. ROBINSON, Proc. Chem. Soc. 1964, 187
104) W. HARRISON, J. TROTTER, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1607
105) J.S. THRASHER, Privatmitteilung
106) Schwefel, Erg.bd. 2 aus: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1978, S. 279
107) C. HOOGZAND, W. HÜBEL, Tetrahedron Lett. 1961, 637

108) P.J. FRASER, Ph. D. Thesis, Monash Univ., Victoria, Australia 1972
109) U. KRÜERKE, C. HOOGZAND, W. HÜBEL, Chem. Ber. 94 (1961) 2817
110) J. DALE, Chem. Ber. 94 (1961) 2821
111) K.E. WILZBACH, L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4004
112) A. GREENBERG, J.F. LIEBMANN, Strained Organic Molecules, Organic Chemistry, Vol. 38, Academic Press, New York 1978, S. 239
113) E.O. GREAVES, C.J.L. LOCK, P.M. MAITLIS, Can. J. Chem. 46 (1968) 3879
114) Y. IWASHITA, A. ISHIKAWA, M. KAINOSKO, Spectrochim. Acta 27A (1971) 271
115) P.S. BRATERMAN in "Metal Carbonyl Spectra", Academic Press, New York 1975, S. 190
W. HÜBEL, E.H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D.A. BROWN, G.S.D. KING, C. HOOGZAND, J. Inorg. Nucl. Chem. 9 (1959) 204
116) W. REPPE, H. VETTER, Liebigs Ann. Chem. 582 (1953) 133
117) I. WENDER, R.A. FRIEDEL, R. MARKBY, H.W. STERNBERG, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4946
118) W. HÜBEL, E.H. BRAYE, J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 250
119) H.W. STERNBERG, R. MARKBY, I. WENDER, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1009
120) H.W. STERNBERG, R.A. FRIEDEL, R. MARKBY, I. WENDER, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 2621
121) J.L. BOSTON, D.W.A. SHARP, G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1962, 3488
122) L. MOND, H. HIRTZ, M. DALTON COWAP, Z. Anorg. Chem. 68 (1910) 207
123) J. WESSEL, G. KLEEMANN, K. SEPPELT, Chem. Ber. 116 (1983) 2399
124) L. STEIN in V. GUTMANN (ed.) "Halogen Chemistry" Vol. 1 Academic Press, New York 1967, S. 151
125) T.A. KOVACINA, A.D. BERRY, W.B. FOX, J. Fluorine Chem. 7 (1976) 430
126) S.Y. DELAVARENNE, H.G. VIEHE in H.G. VIEHE (ed.) "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker Inc., New York 1969, S. 651
127) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. V/2a, 4. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, S. 354
128) H.G. VIEHE, Chem. Ber. 92 (1959) 1950
129) U. KRÜERKE, J. Organomet. Chem. 21 (1970) 83
130) D.A. ARMITAGE in G. WILKINSON (ed.) "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press Ltd. Oxford 1982, S. 40
131) F.A. COTTON, G. WILKINSON, Anorganische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 622

132) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 203 (1880) 83
133) Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IA, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1964, S. 525
134) R.D. CHAMBERS, S.R. JAMES in Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, New York 1979
135) P. BRANT, A.D. BERRY, R.A. DE MARCO, F.L. CARTER, W.B. FOX, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 22 (1981) 119
136) R.E. BANKS, M.G. BARLOW, W.D DAVIES, R.N. HAZELDINE, D.R. TAYLOR, J. Chem. Soc. (C) 1969, 1104
137) J. HINE, P.B. LANGFORD, J. Am. Chem. Soc. 78 (1966) 5002
138) W. CHODKIEWICZ, Dissertation, Paris 1957, Ann. Chim. (Paris) 2 (1957) 819
139) F. STRAUSS, L. KOLLEK, W. HEYN, Chem. Ber. 63 (1930) 1863
140) H. NORMANT, Angew. Chem. 79 (1967) 1029
141) S.I. MILLER, J.I. DICKSTEIN, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 358
142) J.F. ARENS, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 82 (1963) 183
143) A. FUJII, J.I. DICKSTEIN, S.I. MILLER, Tetrahedron Lett. (1970) 3435
144) R. TANAKA, M. RODGERS, R. SIMONAITIS, S.I. MILLER, Tetrahedron 27 (1971) 2651
145) A. FUJII, S.I. MILLER, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3694
146) J.I. DICKSTEIN, S.I. MILLER, J. Org. Chem. 37 (1972) 2168
147) J.I. DICKSTEIN, S.I. MILLER, J. Org. Chem. 37 (1972) 2175
148) H.G. VIEHE, E. FRANCHIMONT, Chem. Ber. 95 (1962) 319
149) S.Y. DELAVARENNE, H.G. VIEHE, Chem. Ber. 103 (1970) 1209
150) H.G. VIEHE, S.Y. DELAVARENNE, Chem. Ber. 103 (1970) 1216
151) T. SASAKI, A. KOJIMA, M. OKTA, J. Chem. Soc. (C) 1971, 196
152) G.S. LEWANDOS, J.W. MAKI, J.P. GINNEBAUGH, Organometallics 1 (1982) 1700
153) V.L. HEASLEY, D.F. SHELLHAMER, L.E. HEASLEY, D.B. YAEGER, J. Org. Chem. 45 (1980) 3966
154) L.I. ZAKHARKIN, V.V. GAVRILENKO, B.A. PALEY, J. Organomet. Chem. 21 (1970) 269
155) M.S.KHARASCH, O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, New York 1954, S. 1332
156) S.T. IOFFE, A.N. NESMEYANOV, Metody elementoorganicheskoi khimii, Moskau 1963, S. 81
157) Handbook of Chemistry and Physics, 59. Aufl. CRC Press, Boca Raton 1978, S. D-72

158) T.A. KOVACINA, R.A. DE MARCO, A.W. SNOW, J. Fluorine Chem. 21 (1982) 261
159) P. CADIOT, W. CHODKIEWICZ, in H.G. VIEHE (ed.) "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker Inc., New York 1969, S. 619
160) G. EGLINTON, W. MC CRAE, Adv. Org. Chem. 4 (1963) 225
161) M. SCHLOSSER, G. HEINZ, Chem. Ber. 102 (1969) 1944
162) W. CARRUTHERS, "Some Modern Methods of Organic Synthesis", 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1978, S. 310
163) J. MARCH, "Advanced Organic Chemistry", 2. Aufl. McGraw-Hill, Tokyo 1984
164) E. COLVIN, "Silicon in Organic Synthesis", Butterworth, London 1981
165) W.P. WEBER, "Silicon Reagents for Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin 1983
166) M. MARSCHNER, Dissertation, Technische Universität Berlin 1984
167) D.M. LEMAL, ACS 7th Winter Fluorine Conference, Orlando, Florida 1985
168) W.J. MIDDLETON, W.H. SHARKEY, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 803
169) R. RIEMENSCHNEIDER, L. WEIL, K. NOLDE, Monatsh. Chem. 93 (1962) 952
170) A.Y. YAKUBOVICH, K.M. SMIRNOV, S.S. DYBOV, Khim. Nauka i Prom. 4 (1959) 551
171) K.M. SMIRNOV, A.P. TOMILOV, Zh. Obshch. Khim. 19 (1974) 350
172) W.J. MIDDLETON, U. S. Pat. 2,831,835 (1958)
173) P. TARRANT, P. JOHNCOCK, J. SAVORY, J.Org. Chem. 28 (1963) 839
174) D. SEYFERTH, D.E. WELCH, G. RAAB, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4266
175) R.E. BANKS, M.G. BARLOW, W.D. DAVIES, R.N. HAZELDINE, K. MULLEN, D.R. TAYLOR, Tetrahedron Lett. (1968) 3909
176) R. SAUVÊTRE, J.F. NORMANT, Tetrahedron Lett. (1982) 4325
177) H.G. VIEHE in H.G. VIEHE (ed.) "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker Inc., New York 1969, S. 861
178) A. COMMEYRAS, Ann. Chim. Fr. 9 (1984) 673
179) R.A. DE MARCO, W.B. FOX, J. Fluorine Chem. 12 (1978) 137
180) B. PÖTTER, K. SEPPELT, Privatmitteilung
181) H.G.O. BECKER, "Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen", 3. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974
182) J.W. EMSLEY, J. FEENEY, L.H. SUTCLIFFE, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1968

183) H.G. VIEHE, Chem. Ber. 92 (1959) 1270
184) H.O. HOUSE, R.S. RO, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 182
185) C.L. STEVENS, J.A. VALICENTI, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 838
186) J. SICHER, M. HAVEL, M. SVOBODA, Tetrahedron Lett. 1968, 4269
187) M. GORDON, J.V. HAY, J. Org. Chem. 33 (1968) 427
188) G. BRAUER, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart 1981
189) M. HAMELL, R. LEVINE, J. Org. Chem. 15 (1950) 162
190) H. GILMAN, E.A. ZOELLNER, W.M. SELBY, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 1252
191) J.H. HOLLOWAY, J. Chem. Educ. 43 (1966) 202
192) R.C. ARNOLD, U. S. Pat. 2,560,838 (1951); CA 46 (1952) 1022g
193) M. HUDLICKÝ, "Chemistry of Organic Fluorine Compounds", 2. Aufl. E. Horwood Ltd., Chichester 1976
194) A.L. HENNE, T.P. WAALKES, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1639
195) A. POŠTA, O. PALETA, J. VOVES, Collect. Czech. Chem. Commun. 39 (1974) 2801
196) E.G. LOCKE, W.R. BRODE, A.L. HENNE, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 1726
197) A. WATERFELD, Dissertation, Universität Göttingen 1981
198) F.W. HOOVER, D.D. COFFMAN, J. Org. Chem. 29 (1964) 3567
199) J. WESSEL, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1982
200) A.D. BERRY, R.A. DE MARCO, W.B. FOX, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 737
201) D.R. BURFIELD, R.H. SMITHERS, J. Org. Chem. 43 (1978) 3966
202) W.T. BRADY, J. Org. Chem. 31 (1966) 626

LEBENSLAUF

Name	:	Jürgen Wessel
Geburtsdatum	:	24. April 1956
Geburtsort	:	Drentwede
Eltern	:	Franz Wessel Elfriede Wessel, geb. Wigger
Familienstand	:	ledig
April 1963 bis November 1966	:	Grundschule Eydelstedt
Dezember 1966 bis Juli 1972	:	Realschule Barnstorf, Mittlere Reife
Oktober 1972 bis März 1975	:	Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Wintershall AG in Barnstorf
April 1975 bis Juli 1976	:	Fachoberschule Diepholz, Fachhochschulreife
Oktober 1976 bis Juli 1979	:	Studium der Chemie an der Technischen Fachhochschule Berlin
16. Juli 1979	:	Staatsexamen als Diplom-Ingenieur
ab Oktober 1979	:	Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin
November 1981	:	mündliche Diplomprüfung
Januar 1982 bis September 1982	:	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. K. Seppelt
ab November 1982	:	Promotionsarbeit bei Herrn Prof. Dr. K. Seppelt